



Perovskit Katı Hal Elektrolit Esaslı Boya Duyarlı Güneş Enerjisi Pili

Program Kodu: 1001

Proje No: 216M391

Proje Yürütücüsü:
Prof. Dr. Abdullah ÖZTÜRK

Araştırmacı(lar):

Doç. Dr. Jongee PARK

Öğretim Gör. Göksel DURKAYA

OCAK 2019
ANKARA

ÖNSÖZ

Bu raporda, perovskit katı hal elektrolit esaslı boya duyarlı güneş enerjisi pilinin geliştirilmesi amacıyla Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'nın maddi katkısıyla Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde yürütülen Araştırma-Geliştirme (Ar-Ge) projesi çalışmalarının sonuçları yer almaktadır.

Proje avrupa birliği ülkeleriyle Kore arasında “Kaynaklar ve Sürdürülebilirlik” başlığı altında açılan çağrıya ekibimizin Koreli ve Slovak ekipleriyle birlikte oluşturduğu “Dye-sensitized solar cell based on perovskite solid-state electrolyte” başlıklı projeye müracaat ederek kazandığı bir KONNECT Joint Call on “Resources and Sustainability” projesidir. Proje seçkin jürilerce değerlendirilerek çağrıya müracaat eden birçok proje arasında en yüksek puan alan projelerden biri olarak desteklenmeye uygun bulunmuştur. Projede Türk ekibi olarak sentezleme koşullarını kontrol ederek nano boyutta değişik faz, kristal yapı ve morfolojilere sahip TiO_2 partiküllerinin üretimini ve boya duyarlı güneş pilleri (DSSC'ler) için TiO_2 içerikli fotoanotun (çalışma elektrotunun) optimize edilmesi çalışmalarını yapma görevini üstlendik. Ekibimiz tarafından hazırlanan çalışma elektrodu ve Slovak ekibi tarafından hazırlanan zıt elektrod Kore ekibi tarafından birleştirilerek perovskit DSSC'ler üretilmiştir. Elde edilen DSSC'lerin verimliliğini attırabilmek için bütün ekipler kendi üzerlerine düşen Ar-Ge çalışmalarını yapmışlardır. Bu vesileyle projenin başarıyla sonuçlandırılmasında büyük emek ve özveri gösteren Slovak ekibinin yürütücüsü sayın Prof. Dr. Maria Omastova'ya ve Kore ekibinin yürütücüsü sayın Prof. Dr. Soo Young Kim'e Türk ekibinin proje yürütücüsü olarak çok teşekkür ederim.

Günümüzde teknolojik açıdan gittikçe önem kazanan perovskit katı hal elektrolit esaslı boya duyarlı güneş enerjisi pilinin üretimine ait teknolojik bilgilerinin kazanımı bakımından önemli bulgular elde edilen bu projenin başarıyla yürütülmesinde ve sonuçlandırılmasında emeği geçen başta proje ekibindeki Doç. Dr. Jongee Park ve Öğ. Gör. Göksel Durkaya'ya, bursiyerler Yiğit Cansın Öztürk ve Pelin Gündoğmuş'a olmak üzere proje ekibinde yer almamasına rağmen projede yer alan Ar-Ge faaliyetlerine katkı veren Dr. Nursev Erdoğan'a ve isimlerini bu satırlarda yazamadığım fakat onların desteği olmadan bu projenin tamamlanmasının mümkün olamayacağı tüm kişi, kurum ve kuruluşlara da teşekkürü bir borç biliyorum. ODTÜ'de yürütülen bu proje TÜBİTAK'ın desteği sayesinde

sonuçlandırılabilmiştir. Verdiği maddi destekten ötürü proje yürütücüsü olarak ben ve proje ekibindeki araştırmacılarım TÜBİTAK'a sonsuz teşekkür ediyoruz.

Büyük bir titizlik ve özveriyle yürütölen bu araştırmanın sonuçlarının, boya duyarlı güneş hücrelerinin üretimine yönelik başka Ar-Ge çalışmalarına ışık tutmasını, ve güneş ışığından enerji üretim uygulamalarında kullanılmasını içtenlikle temenni ediyorum.

Saygılarımla,

Prof. Dr. Abdullah Öztürk

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER.....	iii
Şekillerin Listesi	vi
Tabloların Listesi	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	11
2.1. Güneş Enerjisi Hücresi (pili).....	11
2.2. Güneş Pili Terminolojileri.....	12
2.2.1. Kısa devre akımı (I_{sc}).....	12
2.2.2. Açık devre gerilimi (V_{oc}).....	13
2.2.3. Seri direnç (R_s).....	13
2.2.4. Şant direnci (R_{sh}).....	13
2.2.5. Dolum çarpanı (FF).....	13
2.2.6. Verimlilik (η).....	13
2.3. Boya Duyarlı Güneş Pili (DSSC) Bileşenleri.....	14
2.3.1. Boya.....	14
2.3.2. Elektrolit.....	14
2.3.3. Karşıt elektrot.....	15
2.3.4. Mezopor oksit yarı iletken tabaka (Çalışma elektrotu).....	15
2.4. DSSC'nin Çalışma Prensibi.....	16
2.4.1. Uyarma.....	16
2.4.2. Enjeksiyon.....	17
2.4.3. Yarı iletken tabakasında yayılım.....	17
2.4.4. İyon indirgeme.....	17
2.4.5. Boya rejenerasyonu.....	17
2.5. Mezopor Oksit Yarı İletken Tabakanın TCO Üzerine Kaplanması.....	17
3. GEREÇ ve YÖNTEM	19
3.1. Hidrotermal Yöntemle Nano Boyutlu Titanya Toz Üretimi.....	19
3.1.1. Bazik katalizörle TiO_2 toz sentezi.....	20

3.1.2. Asidik katalizörle TiO ₂ toz sentezi.....	23
3.2. TiO ₂ Macununun Hazırlanması.....	25
3.3. DSSC Oluşturulması.....	25
3.3.1. Sıvı elektrolit DSSC oluşturulması.....	26
3.3.1.1. FTO camın temizlenmesi.....	27
3.3.1.2. Macunların FTO cam üzerine uygulanması.....	27
3.3.1.3. Isıl işlem.....	28
3.3.1.4. Boya yükleme.....	28
3.3.1.5. Karşıt elektrodun hazırlanması.....	28
3.3.1.6. Sıvı elektrolit DSSC imali.....	29
3.3.2. Katı hal perovskit DSSC oluşturulması.....	29
3.4. Karakterizasyon.....	30
3.4.1. X-Işını kırınım (XRD) analizi	30
3.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji saçınım spektroskopi (EDS) analizleri	30
3.4.3. Yüksek çözünürlüklü geçirim elektron mikroskobu (HRTEM) analizi.....	31
3.4.4. Braunner - Emmett - Teller (BET) yüzey alanı analizi.....	31
3.5. DSSC'lerin Akım – Voltaj (I-V) Ölçümleri.....	31
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	32
4.1. Bazik Katalizörle TiO ₂ Tozu Sentezi.....	32
4.1.1. XRD analizi	32
4.1.2. EDS analizi	37
4.1.3. SEM analizi	38
4.1.4. HRTEM analizi	44
4.1.5. Raman analizi	46
4.2. Asidik Katalizörle TiO ₂ Tozu Sentezi.....	47
4.2.1. XRD analizi	47
4.1.2. SEM analizi	52
4.1.3. HRTEM analizi	56
4.3. TiO ₂ Macununun Hazırlanması.....	58
4.4. Çalışma Elektrodu (Fotoanot) Hazırlanması.....	60
4.5. TiO ₂ Fotoanotların Karekterizasyonu.....	63
4.5.1. XRD analizi	63

4.5.2. SEM analizi	65
4.5.3. HRTEM analizi	70
4.5.4. Transmisyon (geçirim) ölçümü.....	72
4.6. Sıvı Elektrolit DSSC Özellikleri.....	73
4.7. Katı Hal Perovskit DSSC Özellikleri.....	77
4.7.1. Spin kaplama koşullarının enerji dönüşüm verimliliğine etkisi.....	77
4.7.2. Isıl işlem sürelerinin enerji dönüşüm verimliliğine etkisi.....	79
4.7.3. Katkı maddelerinin enerji dönüşüm verimliliğine etkisi.....	79
4.7.4. Çalışma elektrotu oluşturma yönteminin enerji dönüşüm verimliliğine etkisi.....	88
4.8. Çokfonksiyonlu Analizatörün İmali.....	90
4.8.1. Baskı Devre Kartının (PCB) tasarımı.....	90
4.8.2. Güç kaynağı.....	91
4.8.3. Analizatörün montajı.....	92
4.9 Raman Mikrospektrometresinin İmali.....	93
GENEL SONUÇLAR	97
YARARLANILAN KAYNAKLAR	99

Şekillerin Listesi

Şekil No	Sayfa No
1. TiO_2 'nin kristal yapıları.....	2
2. Boya duyarlı güneş hücresinin çalışma prensibini gösteren şematik.....	6
3. Perovskit kafes yapısının şematik gösterilimi.....	7
4. Farklı tür güneş hücrelerinin yıllara göre verimlilik değişimleri.....	7
5. Farklı güneş pili türlerinin yıllara göre verimlilik değişimleri.....	12
6. DSSC'nin temel cihaz bileşenleri ve elektronik bant dizilimleri.....	16
7. Projede imal edilen katı hal DSSC'in mimarisi.....	19
8. Bazik katalizör kullanarak TiO_2 nanopartikül sentez süreçleri.....	21
9. Asidik katalizör kullanarak TiO_2 nanopartikül sentez süreçleri.....	25
10. Projede imal edilen sıvı elektrolit DSSC'nin görünümü.....	29
11. Sentezlenen tozlardan bazılarının görünümü.....	32
12. (a) P36-0, (b) 36-0, ve (c) A36-0 kodlu tozların XRD desenleri.....	33
13. (a) 36-2, (b) 36-2, ve (c) A36-2 kodlu tozların XRD desenleri.	34
14. (a) P6-2, (b) P12-2, (c) P36-2, (d) P48-2, (e) P60-2 kodlu tozların XRD desenleri.....	35
15. (a) 36-2, (b) 36-3, (c) 36-4 kodlu tozların XRD desenleri.....	36
16. 450 °C'de kalsine edilmiş (a) PC36-2, (b) C36-2, (c) AC36-2 kodlu tozların XRD desenleri.....	37
17. (a) P36-0, (b) P36-1, (c) P36-2 kodlu tozların EDS spektraları	38
18. (a) P12-0, (b) P12-2, (c) 12-2, (d) 24-2, (e) A24-2, ve (f) A36-2 kodlu tozların FESEM görüntüleri	40
19. (a) P6-2, (b) 6-2, ve (c) A6-2 kodlu tozların FESEM görüntüleri.....	42
20. (a) P12-2, (b) P24-2, (c) P36-2, (d) CP36-2 kodlu tozların FESEM görüntüleri.....	43
21. (a) 12-2, (b) 24-2, (c) 36-2, (d) C36-2 kodlu tozların FESEM görüntüleri.....	44
22. P36-0 kodlu tozun HRTEM görüntüleri (a) tüp görüntüsü, (b) boru şeklindeki yapının kafes kuşakları, (c) levha yapının kafes kuşakları, (d) Tüp ve levhadan alınan SAED deseni	45
23. P36-2 kodlu tozun HRTEM görüntüleri (a) genel görüntü, (b) büyüme yönüne paralel kafes saçakları, (c) büyüme yönüne dik kafes saçakları, (d) SAED deseni.....	46
24. CP36-2 kodlu tozun Raman spektrumu.....	46

25. 1 M asidik katalizör kullanılarak (a) 110 °C'de (b) 140 °C'de (c) 180 °C'de farklı sürelerde sentezlenen tozların XRD desenleri.....	47
26. 3 M asidik katalizör kullanılarak (a) 110 °C'de (b) 140 °C'de (c) 180 °C'de farklı sürelerde sentezlenen tozların XRD desenleri.....	48
27. 8 M asidik katalizör kullanılarak (a) 110 °C'de (b) 140 °C'de (c) 180 °C'de farklı sürelerde sentezlenen tozların XRD desenleri.....	50
28. N843 ve HN843 kodlu tozların XRD desenleri.....	52
29. 1 M asit katalizör kullanarak farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde sentezlenen Tozların FESEM görüntüleri (a) 110 °C 3 saat, (b) 140 °C 3 saat, (c) 140 °C 6 saat, (d) 180 °C 1 saat.....	53
30. 3 M asit katalizör kullanarak farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde sentezlenen tozların FESEM görüntüleri (a) 110 °C 1 saat, (b) 110 °C for 6 saat, (c) 140 °C 3 saat, (d) 140 °C for 6 saat, (e) 180 °C 3 saat, ve (f) 180 °C 6 saat.....	54
31. (a) N811, (b) N813, (c) N816, (d) N841, (e) N843, (f) N846, (g) N881, (h) N883, ve (i) N886 kodlu tozlarının FESEM görüntüleri.....	56
32. N116 kodlu tozun anataz, rutil ve brukit bölgelerini gösteren HRTEM görüntüsü. İnset SAED desenidir.....	57
33. (a) N386 kodlu tozun HRTEM görüntüsü. (b) Tozun parlak alan görüntüsü. İnset rutilin (111) düzlemini, anatazın (004) düzlemini gösteren SAED desenidir.....	58
34. Hazırlanan macunların uygulanan dönme hızına bağlı olarak vizkozitelerindeki değişimi.....	59
35. Hazırlanan macunların sinterleme yapıldıktan sonraki görünüşleri.....	60
36. Farklı macunlarla yapılan kaplamaların kalınlık profilleri (a) tek kat PN846, (b) iki kat PN846 ve PHN843, (c) tek kat P1-2D, ve (d) tek kat PHN843.....	62
37. Değişik macunlarla oluşturulmuş fotoanotların XRD desenleri. (a) PN116, (b) P1-2D, (c) PN846, (d) PHN843, ve (e) PN843.....	63
38. FESEM görüntüleri (a) Pechini yöntemiyle hazırlanan PN846 PN843 macunundan oluşturulan fotoanot (b) filmin yüzeyi, (c) Gratzel yöntemiyle hazırlanan PN846 macunundan oluşturulan fotoanot, (d) filmin yüzeyi.....	65
39. PN843 macunundan oluşturulan fotoanodun kesitinden alınan FESEM görüntüsü. İnset görüntü kaplamanın yüzey morfolojisini göstermektedir.....	66
40. FESEM görüntüleri (a) P1D fotoanotun kesiti, (b) P1-2D macununun kesiti, (c) P1-2D filmi, ve (d) P2D filmi.....	67

41. Fotoanotların FESEM görüntüleri (a) PN116, (b) PHN843 ek görüntü kaplamanın enine kesit görünümüdür, (c) PN116, ve (d) PN846-p.....	68
42. PN846-t fotoanotunun FESEM görüntüleri (a) genel yüzey görünüm, (b) yüzey morfolojisi, (c) film kalınlığının kesit görünümü, (d) yüzeyin genel görüntüsü	69
43. İki macunun kaplanması suretiyle oluşturulmuş çift katmanlı fotoanotların FESEM görüntüleri. (a) PN846-P1-2D, (b) PN846-PN116, ve (c) N846-PN843.....	70
44. N843 kodlu fotoanotun HRTEM görüntüsü. (a) genel görünüm, (b) çubuklar, (c) saçaklar, (d) (c)'de seçili alanın büyütülmüş görünümünü ve inset görüntü SAED deseni, (e) anataz üzerinde rutilin büyümesi, (f) (e)'de seçili alanın görüntüsü.....	71
45. HN843 macunu kullanılarak oluşturulan fotoanotun HRTEM görüntüleri. (a) çubuklar üzerindeki saçaklar ve üstteki görüntüden alınan histogram (b) küçük kristallerden meydana gelen bir tanenin tüm yapısı.....	72
46. Fotoanotların geçirim grafikleri (a) PHN843, (b) PN843, (c) PN846, (d) PN116, (e) P1D, ve (f) P2D.....	73
47. Tek katmanlı fotoanotlardan oluşturulan DSSC'lerin J-V değişim eğrileri.....	74
48. Kompozit macunlar kullanılarak iki katmanlı fotoanotlar kullanılarak oluşturulan DSSC'lerin J-V değişim eğrileri.....	76
49. Farklı hızlarda yapılan spin kaplamalarla oluşturulan katı hal perovskit DSSC'lerin J-V değişim eğrileri.....	77
50. Düşük hızlarda yapılan spin kaplamalarla oluşturulan katı hal perovskit DSSC'lerin J-V değişim eğrileri.....	78
51. 100 °C'de farklı sürelerde ısıtılarak oluşturulan katı hal perovskit DSSC'lerde J-V değişim eğrileri.....	79
52. 0,1 M NH ₄ I katkılanmış katı hal perovskit DSSC'lerin farklı sürelerde elde edilen J-V değişim eğrileri.....	80
53. 0,3 M NH ₄ I katkılanmış katı hal perovskit DSSC'lerin farklı sürelerde elde edilen J-V değişim eğrileri.....	80
54. 0,1 M NH ₄ Br katkılanmış katı hal perovskit DSSC'lerin farklı sürelerde elde edilen J-V değişim eğrileri.....	82
55. 0,3 M NH ₄ Br katkılanmış katı hal perovskit DSSC'lerin farklı sürelerde elde edilen J-V değişim eğrileri.....	82
56. 0,1 M NH ₄ Cl katkılanmış katı hal perovskit DSSC'lerin farklı sürelerde elde edilen J-V değişim eğrileri.....	84

57. 0,3 M NH_4Cl katkılanmış katı hal perovskit DSSC'lerin farklı sürelerde elde edilen J-V değişim eğrileri.....	84
58. Farklı katkı malzemeleri kullanılarak ve farklı sürelerde ısıtılma tabi tutularak hazırlanan perovskit katmanların XRD desenleri.....	86
59. Farklı katkı malzemeleri kullanılarak ve farklı sürelerde ısıtılma tabi tutularak hazırlanan perovskit katmanların SEM görüntüleri.....	86
60. 100 °C'de ısıtılma yapılmış katı hal perovskit DSSC'nin J-V değişim eğrisi.....	88
61. Farklı sıcaklıklarda ısıtılma yapılmış NH_4I katkılanmış katı hal perovskit DSSC'lerin J-V değişim eğrileri.....	89
62. PCB tasarımı.....	90
63. PCB montaj deliklerinin tasarımı.	90
64. LED kartının ve alüminyum soğutucunun fotoğrafı ve ışıkların dalga boyutları.....	90
65. Oluşturulan güç kaynağının üstten görünüşü.....	91
66. Oluşturulan LED esaslı çokfonksiyonlu güneş simülatörünün fotoğrafı.	92
67. Standart Raman spektrometre konfigürasyonu.....	93
68. Kalibrasyon Raman spektrumu.....	93
69. Perovskit Raman spektrumu. 532 nm uyarım.	94
70. Perovskit Raman spektrumu. 532 nm uyarım, Stokes bölgesi.....	95
71. TiO_2 , perovskit ve perovskit/ TiO_2 Raman spektrumları.....	96

Tabloların Listesi

Tablo No	Sayfa No
1. TiO_2 'nin polimorflarının yapısal özellikleri.....	3
2. Farklı tür perovskit malzemeleri ve sentez yöntemleri.....	8
3. Nano yapıların sentezi için kullanılan kimyasallar, tedarikçileri ve ürün kodları.....	20
4. Bazik katalizörle sentezleme süreçlerinde kullanılan parametreler ve sentezlenen tozların kodları.....	22
5. Asidik katalizörle sentezleme süreçlerinde kullanılan parametreler ve sentezlenen tozların kodları.....	24
6. Toz içeriğine ve oluşturma yöntemine göre oluşturulan macunlara verilen kodlar.....	26
7. DSSC oluşturmak için kullanılan malzemeler.	27
8. Macunların ısıtılmasında uygulanan sıcaklıklar ve uygulama süreleri.....	28
9. Asit katalizör kullanılarak sentezlenen tozlarda bulunan fazların miktarları ve kristal boyutları.....	49
10. Hazırlanan macunların viskozite değerleri.....	59
11. Oluşturulan fotoanotların kalınlıkları.	62
12. Macunlarda bulunan kristal fazların ağırlıkça yüzdeleri ve kristal yapıları.....	63
13. 1 cm^2 uygulama alanı olan DSSC'lerin performans verileri.	74
14. 1 cm^2 uygulama alanı olan kompozit fotoanotlardan oluşturulmuş DSSC'lerin performans verileri.....	76
15. Düşük hızlarda yapılan spin kaplamayla oluşturulan DSSC'lerin performans verileri.....	78
16. 100°C 'de farklı sürede ısıtılmasına tabii tutulan DSSC'lerin performans verileri.....	79
17. NH_4I katkılanmış katı hal perovskit DSSC'lerin performans verileri.....	81
18. NH_4Br katkılanmış katı hal perovskit DSSC'lerin performans verileri.	83
19. NH_4Cl katkılanmış katı hal perovskit DSSC'lerin performans verileri.....	85
20. Farklı sıcaklıklarda ısıtılmasına tabii tutulan NH_4I katkılanmış katı hal perovskit DSSC'nin performans verileri.....	85

ÖZET

Bu projede, optimize edilmiş TiO_2 çalışma elektrotu, perovskit katı hal elektroliti ve karbon nanotüp veya grafen/polimer kompozit karşıt elektrotu'nun kullanılması suretiyle, katı hal boya duyarlı güneş pilli (DSSC)'nin kararlılığının artırılması amaçlanmıştır. Proje Avrupa birliğince açılan “Kaynaklar ve sürdürülebilirlik” KONNECT çağrısına uygun olarak sürdürülmüştür. DSSC'lerin enerji dönüşüm verimlilikleri TiO_2 içerikli fotoanotun (çalışma elektrotunun) morfolojik yapısıyla yakından ilgilidir. Projede Türk ekibi katı hal DSSC'lerin çalışma elektrodunun yapımında kullanmak üzere TiO_2 katmanının optimize edilmesine yönelik Ar-Ge çalışmalarını yapmıştır. Bu doğrultuda değişik fazlara (anataz, rutil, brukit ve bunların karışımları) ve morfolojiye (1, 2, ve 3 boyutlu) sahip TiO_2 tozları hidrotermal süreçle nano boyutta sentezlenmiştir. Sentezlenen tozlardan TiO_2 pastaları oluşturulup Kore ekibine gönderilmiştir. Kore ekibi diğer ekiplerin hazırladığı elektrotları kullanarak, elektrolit ve perovskit malzemeleri hazırlamış, katı hal DSSC'leri imal etmiş ve imal ettiği perovskit DSSC'lerin enerji dönüşüm verimliliklerini ölçmüştür.

Bu çalışmada, TiO_2 nanoyapıları asidik (HNO_3) ve bazik (NaOH) katalizör destekli hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Bazik katalizör destekli sentezde, bir boyutlu (1D) TiO_2 nanoyapıları elde etmek için prekürsör olarak ticari anataz tozu ve amorf toz kullanılmıştır. NaOH molaritesi ve sentez sıcaklığı sabit tutulmuş fakat sentez süresi sistematik olarak arttırılmıştır. Ürünler XRD, FESEM ve HRTEM analizleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Asidik katalizör destekli sentezde, TiO_2 nanoyapıları asit konsantrasyonu (1, 3 ve 8 M), sentez sıcaklığı (110, 140 ve 180 °C) ve sentez süresi (1, 3 ve 6 saat) değiştirilerek sentezlenmiştir. Ürünler XRD, FESEM ve HRTEM analizleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Elde edilen TiO_2 nanoyapıları için bir oluşum mekanizması önerilmiştir.

DSSC'nin fotoanotunu yapmak için kristal yapısı ve morfolojileri farklı olan beş nano toz seçilmiştir. Tozlardan fotoanot yapmak için iki farklı macun oluşturma yöntemiyle macunlar hazırlanmıştır. Her macun tek ve çift katmanlı olarak uygulanmıştır. Fotoanotlar profilometre, UV-Vis fotospektroskopi, FESEM, XRD ve HRTEM analizleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Perovskit katı hal DSSC'yi oluşturmak için Methylammonium perovskit sıvı hazırlanmıştır. Oluşturulan DSSC'lerin değişik spin kaplama hızlarında ve ısıtma işlem sıcaklıklarında enerji dönüşüm performansları belirlenmiştir. Tek TiO_2 katman üzerinde 1500 dev/dak'da kaplanmış

perovskit DSSC'nin verimliliği %7,36 olarak ölçölmüştür. DSSC'nin verimliliğini artırmak için perovskit içine 0,1 NH₄I katkısı yapılmıştır. Bu surette verimlik %9,13'e kadar artmıştır. Katı hal DSSC'nin verimliliğini arttırmak için el baskı ile oluşturulan ilk katman üzerine spin kaplama ile mezogözenekli ikinci TiO₂ katmanı yapılmıştır. Bu surette oluşturulan katı hal DSSC'nin verimliliği %10,05 olarak belirlenmiştir. Çift TiO₂ katmanlarıyla beraber NH₄I katkılı perovskit kullanılıp 100 °C'de ısıtıl işlem yapılmış DSSC'nin enerji dönüşüm verimliliği %10,3 olarak ölçölmüştür.

Anahtar Kelimeler:

TiO₂, Boya duyarlı güneş enerjisi pili, Katı hal elektoliti, Perovskit.

ABSTRACT

This project aims to increase the stability of the perovskite dye-sensitized solar cell (DSSC) by using the optimized TiO_2 layer, perovskite solid-state electrolyte, and carbon nanotube or graphene/polymer composite counter electrode. The project was carried out in accordance with the KONNECT call “Resources and Sustainability”. The energy conversion efficiency of DSSCs are closely related to the morphology of TiO_2 containing photoanode (working electrode). In this project, the Turkish team performed R&D studies towards the optimization of the TiO_2 layer for use in the construction of solid state DSSCs' working electrode. In that regard, TiO_2 powders having different phases (anatase, rutile, brookite, and their mixtures) and morphology (1, 2, and 3 dimensional) were synthesized in nano scale by hydrothermal process. TiO_2 pastes were formed from the powders synthesized and sent to the Korean team. The Korean team prepared the solid state electrolyte and perovskite materials, manufactured solid-state DSSCs using the electrodes sent from other teams, and measured energy conversion efficiencies of the perovskite DSSCs manufactured.

In this study, TiO_2 nanostructures were synthesized by acid (HNO_3) and alkaline (NaOH) catalyzer assisted hydrothermal method. In the alkaline catalyzer assisted synthesis, P25, anatase commercial powders and amorphous powder was used as precursor materials in order to obtain one dimensional (1D) TiO_2 nanostructures. NaOH molarity and synthesis temperature were kept constant but, synthesis duration was increased systematically. The products were characterized using XRD, FESEM, and HRTEM analyses. In the acid catalyzer assisted synthesis, TiO_2 nanostructures were synthesized by changing acid concentration (1, 3, and 8 M) synthesis temperature (110, 140, and 180 °C), and synthesis time (1, 3, and 6 h). The products were characterized using XRD, FESEM, and HRTEM analyses. An evolution mechanism was proposed for the resultant TiO_2 nanostructures.

Five different nano powders were selected in terms of crystal structure and morphology to make the photoanode component of DSSC. For photoanode fabrication from the powders the pastes were formed with respect to two different paste formation methods. Every paste was applied in single and bi-layer form. Photoanodes were characterized using profilometer, UV-Vis photospectroscopy, FESEM, XRD and HRTEM analyses.

Methylammonium perovskite liquid was prepared to form perovskite solid-state DSSC. Energy conversion performance of DSSCs built were measured in different spin coating speeds and heat treatment temperatures. The efficiency of perovskite DSSC coated at 1500 rpm on a single TiO_2 layer was measured as 7.36%. In order to increase the efficiency of the DSSC, 0.1 NH_4I was added to perovskite. In this way, efficiency increased up to 9,13%. In order to increase the efficiency of solid state DSSC further, the second layer of TiO_2 with mesopores was made by spin coating on the first layer formed by hand printing. The efficiency of the solid state DSSC built in this manner was 10.05%. The energy conversion efficiency of DSSC built using NH_4I doped perovskite with double TiO_2 layers and heat treated at 100 °C was measured as 10.3%

Keywords:

TiO_2 , Dye synthesized solar cell, Solid state electrolyte, Perovskite.

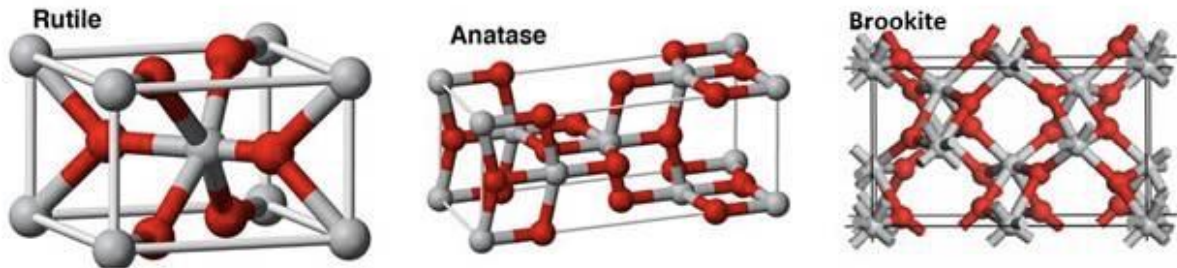
1. GİRİŞ

Günümüzde enerji üretimi çoğunlukla petrol, doğal gaz, ve kömür gibi fosil esaslı yakıtlardan yapılmaktadır. Ancak, fosil yakıtların rezervleri günden güne azalmaktadır. Bununla beraber enerji tüketimi ve talebi gittikçe artmaktadır. Fosil yakıtların çevreye saldıgı CO₂ emisyonu ile iklim değışikliğine neden olmaları bir başka sorundur. Dolayısıyla, artan enerji talebini karşılamak ve temiz enerji elde etmek için yeni stratejilerin geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Yeni nesil temiz enerji güvenli, çevre dostu ve düşük maliyetli olmalıdır. Bu nedenle, nükleer enerjisi, rüzgar enerjisi ve güneş enerjisi birçok araştırmaya konu olmuş ve enerji üretiminde potansiyel adaylar haline gelmiştir. Üç tür enerji karşılaştırıldığında, nükleer enerji güvensizdir ve nükleer santralleri kurmak oldukça pahalıdır. Rüzgar enerjisi zamana bağılıdır ve yüksek maliyetli tesislerin idamesi çok fazla masraf gerektirmektedir. Güneş enerjisinin elektrik enerjisine dönüşümü, fosil yakıtlara olan bağımlılıktan kurtulmak için en çok umut vaad eden bir yaklaşımdır. Güneş ışığı bir saatte dünyaya 4.3×10^{20} J enerji vermektedir. Morton (2006). Bu devasa enerji, dünyanın enerji ihtiyacını karşılamak bakımından çok caziptir. Dolayısıyla, fotovoltaiik hücreler gibi güneş enerjisi dönüşüm uygulamaları yeni nesil temiz enerji üretmek için en akılcı uygulamalar arasında yer almaktadır. Güneş ışığını doğrudan elektriğe dönüştüren fotovoltaiik hücreler dünyanın yenilenebilir enerji üretiminde giderek daha önemli bir rol almaktadır. Hodes (2013).

19. yüzyılın sonlarına doğru yarı iletken malzemelerin ışık enerjisini elektrik enerjisine dönüştürebilme yeteneklerine sahip olduğu keşfedilmiştir. Fotovoltaiik olarak tanımlanan bu dönüşümün keşfinden sonra güneş enerjisini daha verimli olarak değerlendirme ve elektrik enerjisine dönüştürme çalışmaları hız kazanmıştır. Güneş enerjisi dönüşüm sistemleri 1991 yılında Michael Gratzel ve Brian O'Regan'ın keşfinden beri hem endüstriyel hemde bilimsel anlamda büyük ilgi çekmektedir. O'Regan ve Gratzel (1991). Yapılan araştırma geliştirme çalışmalarının sonuçları düşük fiyatlı malzemeler ve ucuz bir üretim yöntemi kullanarak yüksek verimli güneş enerjisi pillerinin kısa sürede imal edilebileceğini göstermiştir. (Gratzel 2001; Adachi vd., 2006; Wei vd., 2003). Boya duyarlı güneş pili (DSSC), Si esaslı güneş hücreleri, ince film güneş pilleri ve organik güneş pilleri gibi çeşitli güneş enerji sistemleri arasında en umut verici uygulama olarak kabul edilmektedir ve DSSC kullanılarak düşük maliyetle daha yüksek verim elde edilebilmektedir. Oregon ve Gratzel (1991). DSSC'ler için rapor edilen en yüksek verimlilik % 13 civarındadır. (Kakiage vd., 2015; Mathew vd., 2014). DSSC'lerin fotovoltaiik dönüşüm verimliliğini arttırmak amacıyla araştırmalar titanya (TiO₂) yarı iletkeni üzerinde yoğunlaştırılmıştır. TiO₂ iletken bant pozisyonu, elektronların boşluklarla yeniden birleşmeden önce boya molekülünden hızla enjekte edilmesini sağlaması, büyük yüzey alanına sahip olması, biyoyumluluğu, kararlılığı, uygun bant boşluk enerjisi, şarj

toplama ve nakliye için uygun iç ağ yapısı ve birçok boyanın elektron enjeksiyonu için uygun bant ayarlaması nedeniyle DSSC uygulamalarında birçok oksitlere üstünlük sağlamaktadır. (Gratzel 2001; Gratzel 2003). TiO_2 'nin DSSC uygulamalarında yarı iletken olarak tercih edilmesinin diğer nedenleri arasında ucuz olması, kolaylıkla temin edilebilmesi, zehirsiz olması gibi avantajları da sayılabilir. TiO_2 'nin fotovoltaiik ve fotokatalitik performansı, kristalleşme miktarına, kristal yapısına, tane boyutuna, yüzey özelliklerine, morfolojisine ve faz bileşimine bağlıdır. (Lv 2003; Kurtoğlu 2011). TiO_2 nanopartikülleri DSSC uygulamasında çeşitli kristal yapı ve morfolojilerde kullanılabilir. (Lee vd., 2012; Jadhav vd., 2014; Chu vd., 2015; Park vd., 2000). TiO_2 nanopartikül esaslı gözenekli filmler, boya emilimi için geniş yüzey alanı sağlayabilir ve verimliliği artırabilir. (Basu vd., 2016; Ye vd., 2015).

TiO_2 'nin üç polimorfu vardır; anataz, rutil ve brukit. Bu polimorflar şematik olarak Şekil 1'de gösterilmiştir. TiO_2 'nin polimorflarının yapısal özellikleri Tablo 1'de verilmiştir. Rutil TiO_2 'nin en kararlı polimorfudur. Dolayısıyla, TiO_2 toz sentez işlemleri genel olarak rutil fazın oluşumu ile sonuçlanmaktadır. Anataz, kararsız bir fazıdır. (Gratzel 2005; Linsebigler vd., 1995) ve daha uzun Ti-Ti atomik mesafesi nedeniyle rutile kıyasla daha dar bir 3d band aralığına sahiptir. Valantine vd. (2004). Yüzey özellikleri, elektron yayını için uygun yapısı nedeniyle fotokatalitik ve fotovoltaiik uygulamalarında anataz tercih edilmektedir. Anataz, optoelektronik uygulamalarda yeniden birleşim olmaksızın yapının içinde yüksek elektron yayını, geniş bant boşluk enerjisi ve valans bandının maksimum enerji seviyelerine yükselmesi nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. (Park ve Lagemaat 2000; Liao vd., 2011; Shao vd., 2010). Son zamanlarda rutil yapının, yüksek ışık saçma yeteneği ve kararlılığı gibi bazı üstün özellikleri nedeniyle opto-elektronik uygulamalar için kullanımında avantaj oluşturduğu bildirilmiştir. (Lin vd., 2014; Gupta ve Tripathi 2011). Brukit, anataz ve rutil arasındaki bir geçiş fazıdır. Bu faz, sentezlenmenin zorluğu nedeniyle fotovoltaiik uygulamalarda genellikle dikkate alınmaz. Paola vd. (2013).



Şekil 1. TiO_2 'nin kristal yapıları.

Tablo 1. TiO₂'nin polimorflarının yapısal özellikleri. Mo ve Ching (1995).

Özellik	Rutil	Anataz	Brukit
Kristal yapı	Tetragonal	Tetragonal	Ortorombik
Latis sabiti (Å)	a=4,5936 c=2,9587	a=3,784 c=9,515	a=9,184 b=5,447 c=5,145
Uzay gurubu	<i>P4₂/mnm</i>	<i>I4₁/amd</i>	<i>Pbca</i>
Molekül/hücre	2	4	8
Hacim/molekül (Å ³)	31,2160	34,061	32,172
Yoğunluk (g/cm ³)	4,13	3,79	3,99
Ti-O bağ mesafesi (Å)	1,949(4) 1,980(2)	1,937(4) 1,965(2)	1,87~2,04

TiO₂'nin fotokatalitik ve fotovoltaiik özellikleri, elektronik düzen, kristal yapı ve morfoloji üzerinde doğrudan bir etkiye sahip olan sentez yöntemine bağlıdır. Optoelektronik uygulamalar için uygun TiO₂, sol-jel, solvotermal, hidrotermal, atomik biriktirme, kimyasal buharlaştırma, mikro emülsiyon süreçleri gibi çeşitli yöntemlerle sentezlenebilir. Kullanılan yöntem ve süreç parametrelerine göre TiO₂ farklı morfolojilere sahip nanoyapılarda üretilebilir. Küre, tüp, tel, çubuk, levha, kemer, çiçek ve ağaç şeklinde çeşitli TiO₂ nanoyapıların varlığı literatürde yer almıştır. Lin ve Wang (2014). Her bir yapının yüksek yüzey alanı, düşük yeniden birleşimi, yük taşıyıcıların yüksek yayınımlı ve/veya ışık saçılımı yeteneği gibi kendine has özellikleri vardır. Ko ve Grigoropoulos (2014). Bu yapılar farklı morfolojilerin farklı özelliklerinden faydalanmak için tek başlarına veya birlikte fotokatalitik veya fotovoltaiik uygulamalarda kullanılabilir. (Lee vd., 2012; Tjong 2013). Yüksek verimli bir DSSC'nin fotoanot olarak kullanılan yarı iletken katmanına yönelik olarak TiO₂ tozları anataz, anataz-rutil, rutil, brukit, anatase-brukit, anatase-rutil-brukit fazlarında nanoçubuk (Sun vd. 2013), nanotüp (Song vd. 2014), nanoküre (Zhang vd. 2016), nanofiber (Yang ve Leung 2011), ve nanoçiçek (Mali vd. 2013) yapılarında sentezlenmiştir.

Son zamanlarda DSSC'nin fotoanotunu oluşturmak amacıyla TiO₂'nin üç boyutlu (3D) nanopartikül yerine diğer morfolojilerde kullanılması eğilimi artmıştır. Elektron-boşluk yeniden birleşimi, taşıyıcı hareketlerinde ve ömründe azalmaya neden olur. Bu nedenle, nanopartikül esaslı DSSC'lerde taşıyıcı taşınımı sınırlı bir yayınma sürecidir ve elektron yayınımlı katsayısı istenilen değerden daha düşüktür. Oksit yarı iletken içinde elektron taşınımı, nanopartikül esaslı filmlere kıyasla tek boyutlu (1D) yapılarda daha hızlıdır. Tek boyutlu yapılar mükemmel saçılma özelliğine sahiptir. Zhang vd. (2016) alt katman olarak P25 nano partiküllerden üst

katman olarak içi boşluklu TiO_2 kürelerden bir fotoanot oluşturmuştur. Hücre, sadece P25 tabakasından oluşturulan fotoanottan daha yüksek (% 5,13) verimlilik göstermiştir. Song vd. (2014) alt katman olarak TiO_2 /grafen kompozit, üst katman olarak nanotüpler içeren ve % 6,29 verimlilik veren iki katmanlı fotoanotları oluşturmuştur. Grafenin ışık emilimi nedeniyle verimi düşürürken elektron taşınımını arttırdığı ileri sürülmüştür. Sun vd (2013) 1D-3D çift katmanlı fotoanotların, TiCl_4 ile muameleye tabii tutulduktan sonra rutil TiO_2 'den oluşturulmuş DSSC'nin en yüksek enerji dönüşüm verimliliğini (% 7,2) verdiğini bildirmiştir. Song vd (2016) hiyerarşik çiçek benzeri CeO_2 mikroküreleri ve tabakalı biriktirilmiş TiO_2 partiküllerini TiO_2 fotoanotlarına uygulamışlar ve % 9,86 verim elde etmişlerdir. Mali vd. (2013) dikey olarak hizalanmış nano çubukları, hidrotermal süreçle nanostar 3D yapısı altında flor kaplanmış kalay oksit (FTO) camı üzerine sentezlemişler ve verimin (% 5,39) tek çubuk katmanı ile elde edilen verimden (% 3,74) daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir. Wang vd. (2015) TiCl_4 ile muamele edilmiş 1D nanoçubuk/3D nanotüp kompozit fotoanottan oluşan DSSC'nin % 7,68 verime sahip olduğunu raporlamıştır. Chen vd. (2016) P25 nanopartiküllerin üstünde 3D halka nanoyapılarını kullanarak P25 tek katmanlı fotoanotla elde edilen verimden (% 4,8) daha fazla verim veren (% 7,0) bir fotoanot oluşturmuşlardır.

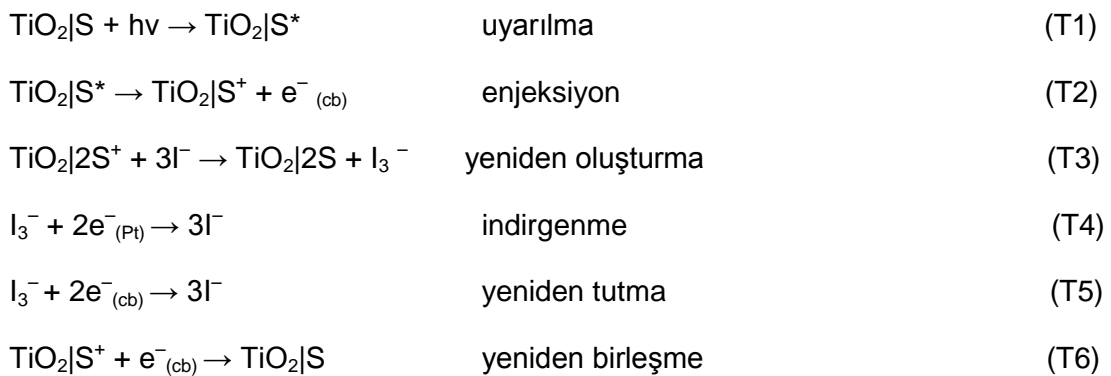
DSSC'lerin verimini arttırmak amacıyla denenmiş bir başka strateji TiO_2 'nin katkılanmasıdır. Çeşitli metallerle (Er, Yb, Zn, Co, Nb) (Lü vd., 2010; Yu vd. 2013; Shalan ve Rashad, 2013; Duan vd, 2013) ve ametallerle (C, F, N, I, S) (Roose vd., 2015; Lim vd., 2015; Park vd., 2015) TiO_2 'nin katkılanması veya eşkatkılanması durumunda DSSC'nin verimliliğinin arttığı görülmüştür. Nb katkımasına dayanarak, iletim bandının (CB) minimumunda pozitif bir değişiminin, elektron enjeksiyonunu arttırdığı bildirilmiştir. Duan vd. (2013). Açık devre voltajı (V_{oc}) iki farklı şekilde etkilenmektedir. Birincisi, CB minimumunun pozitif değişimi, V_{oc} 'nin azalmasına yol açar. İkinci olarak, TiO_2 ve voltajı arttıran elektrolit arayüzü arasındaki yeniden birleşimi baskılanmaktadır. Su vd. (2015). Ko vd. (2005) Al-W eşdoplanmasının, tek katkılı ve katkısız tozlara kıyasla dönüşüm verimliliğini artırdığını bildirmişlerdir.

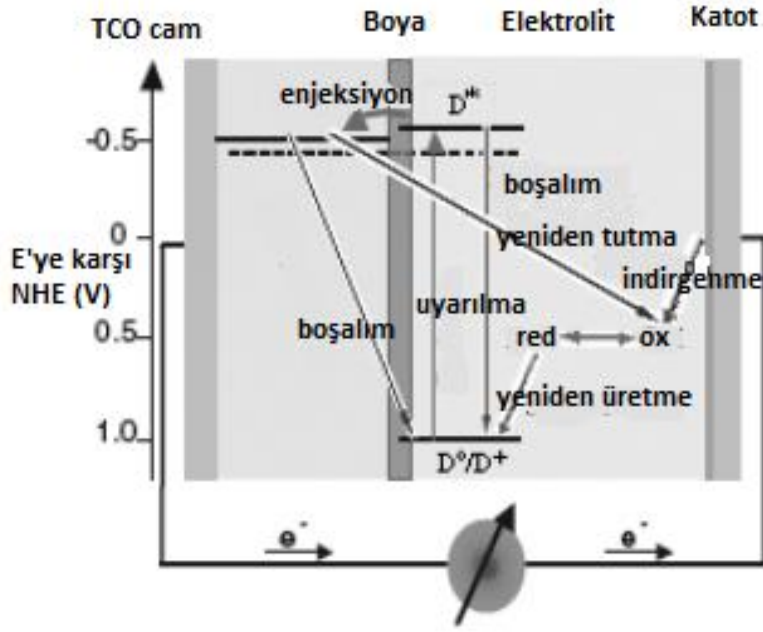
DSSC'lerin fotovoltajik dönüşüm verimliliğini arttırmak için TiO_2 partiküllerinin sentezi üzerine yapılan çalışmalarının yanında kullanılan pigment çeşitleri ve TiO_2 yarı iletken aktardıkları elektronların kinetiğine, karşıt elektrodun kararlılığı ve yükseltgenme/indirgenme tepkimesine elverişli yapısına ve elektrolitin kararlılığına, içerdiği iyonların yayılımı ve tepkimeye elverişli olmasına yönelik olarak da birçok araştırma yapılmıştır. DSSC tasarımı dört bileşenden oluşmaktadır; ince filmlili TiO_2 nano partikülleri içeren çalışma elektrodu (fotoanot), ışığı emen moleküler boya, platin kaplanmış karşıt elektrot ve I_3^-/I^- içeren trioksit elektrolit. Işık emilmesi genellikle rutenyum (Ru) baz alan moleküler boya sayesinde olmaktadır. Gong vd. (2012). Ancak bu boyaların çok pahalı olması, sentezi ve saflaştırıcı yöntemlerin zor olması

sebebiyle son yıllarda indolin temelli organik boyalar kullanılarak üretilen piller umut verici şekilde yüksek verimliliklere ulaşmıştır. Oldukça geniş yüzey alana sahip olduğu için boya moleküllerinin rutile tutunması anataza göre düşüktür. Lin vd. (2014) D149 organik boya ile duyarlılaştırdıkları rutil kullanarak oluşturdukları çalışma elektroduyla üretilen hücreden % 5 civarında verim aldıklarını bildirmişlerdir.

DSSC'nin bir diğer bileşeni elektrolit de hücre verimi açısından çok önemlidir. Yeterli yük taşıma kabiliyetine sahip, ısıya karşı dayanıklı ve kararlı olmalıdır. Wang (2009). Tipik DSSC elektroliti sıvı haldedir. Ancak sıvı elektrolitin uçucu olması kararlılık açısından beklentileri karşılamamaktadır. Yang vd. (2011). Son yıllarda sıvı elektrolitlere alternatif olarak polimer bazlı katı elektrolitler, perovskitler, moleküler boşluk iletkenleri ve düşük buhar basınçlı iyonik sıvılar gündeme gelmiştir (Wu vd. 2008; Yu vd. 2011; Zhao vd. 2014). Ancak yapılan çalışmalarda vizkozitede meydana gelen artışın iletkenliğin düşmesine neden olduğu görülmüştür. Katkı malzemeleriyle iletkenlik arttırılmaya çalışılmıştır. Wu vd. (2008). Karşıt elektrot fotovoltalitik aktiviteye doğrudan katkıda bulunmamasına rağmen sistemin çalışmasında önemli bir role sahiptir. Yükseltgeme/indirgeme tepkimesinin tamamlanmasına elverişli (yani iletken) ve geniş gözenekli özgül yüzey alanına sahip olmalı ve elektrolitik ortama kararlılık göstermelidir. Bu özelliklere sahip grafit (C), karbon nano tüp (CNT), grafen ve platin (Pt) üzerine araştırma geliştirme çalışmaları yapılmıştır. Işığı sisteme yansıtarak yoğunlaşmasını sağlayan Pt yaygın olarak kullanılmaktadır (Wang ve Hu 2012; Yang vd. 2011; Sedghi ve Miankushki 2012, Thomas vd. 2014).

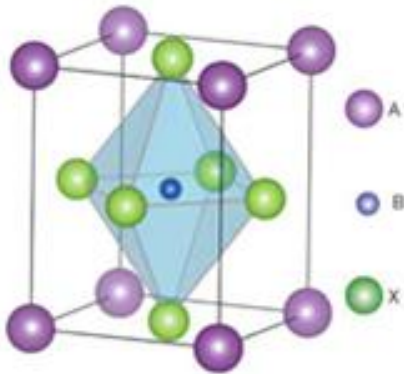
DSSC'lerin çalışma prensibi; ışığa duyarlı pigmentlerin görünür ışıktaki uyarılmasıyla yarı iletken (TiO₂) aktarılan elektronların şeffaf fotoelektrottan karşıt elektrota aktarılması şeklindedir. Elektrolitte bulunan indirgenden (I⁻) elektron aktarımı sağlanır. Karşıt elektrota hücre dışından geçen elektronlar elektrik akımına neden olur ve karşıt elektrotun yüzeyinde toplanan yükseltgen (I₃⁻) ile buluşur. İndirgenme/yükseltgeme tepkimeleri tamamlanarak, sistem ilk haline dönüşür. Oluşan tepkimeler aşağıda özetlenmiştir. Wu vd. (2008). DSSC'nin çalışma prensibini gösteren şematik Şekil 2'de gösterilmiştir.





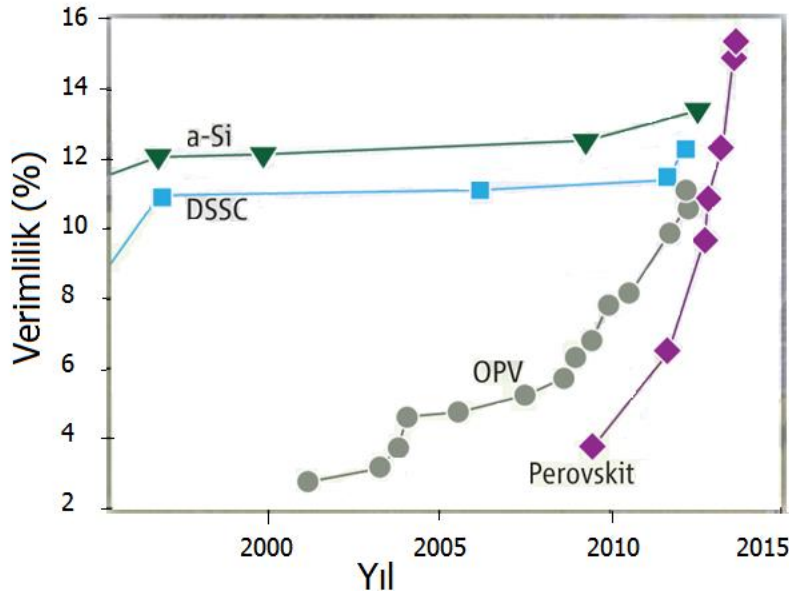
Şekil 2. Boya duyarlı güneş hücresinin çalışma prensibini gösteren şematik. Wu vd. (2008).

Perovskit ortorombik kristal yapıya sahip bir malzemedir. Tipik formülü ABX_3 ve ABO_3 şeklindedir (A ve B harfleri bir metali temsil eder). Perovskitin kafes yapısı Şekil 3'te gösterilmiştir. Perovskite örnek bazı bileşikler $Y^{3+}B^{4+}O_2N$, $Ca^{2+}B^{5+}O_2N$, $Ca^{2+}B^{6+}ON_2$, $Eu^{2+}B^{5+}O_2N$, $Eu^{2+}B^{6+}ON_2$, $La^{3+}B^{4+}O_2N$, $La^{3+}B^{5+}ON_2$, $Pr^{3+}B^{5+}ON_2$, $Cd^{2+}B^{5+}O_2N$, $Li^{+}B^{6+}O_2N$, ve $Na^{+}B^{6+}O_2N$ 'dir. Li vd. (2013). Günümüzde $CH_3NH_3SnI_3$, $HC(NH_2)_2SnI_3$, $CH_3NH_3PbI_3$, $HC(NH_2)_2PbI_3$, $CsSnI_3$, Cs_2SnI_6 , ve $CsPbI_3$ gibi (ABX_3) yapısındaki halojen perovskit malzemeler DSSC yapımı için oldukça ilgi çekmektedirler. Stoumpos vd. (2013). Suda çözünen $CH_3NH_3PbX_3$ perovskit kimyasalının sentezlemesi nispeten kolay olduğu için DSSC'lerde en çok tercih edilen malzemedir. Bu malzemeler arasında $CH_3NH_3PbI_3$ 'nin bant aralığı oldukça düşüktür (1.6 eV) ve morötesi ile görünür dalga boylarındaki ışınları emebilmekte ve yüksek verimlilikle elektrik enerjisine dönüştürebilmektedir. Frost vd. (2014).



Şekil 3. Perovskit kafes yapısının şematik gösterilimi. Liu vd. (2013).

Perovskit malzemesi içerisinde ferroelektrik nano manyetik yönelim sayesinde elektron ve boşluklar hızlı bir şekilde hareket edebilirler. Frost vd. (2014). Ayrıca perovskit malzemesi bu elektron ve boşlukların yok olmadan uzun süre ve uzun yayılım mesafelerinde hareketlerini de sağlamaktadır. Elektron ve boşlukların yayılım mesafeleri $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ için 100 nm; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{I}_{x-3}$ için 1 μm olarak rapor edilmiştir. (Güneş vd.2007; Stranks vd. 2013). Uzun yayılım mesafelerine sahip olması, perovskit malzemesinin daha çok ışık Emilimi için daha kalın üretilmesine imkan sağlamaktadır. Şekil 4'te görüldüğü gibi perovskit malzemesi güneş hücrelerinde kullanıldığında verimlilik açısından çok önemli bir gelişme sağlamıştır. Perovskit kullanılarak elde edilmiş güneş hücrelerinden alınan en yüksek verim %15,4 amorf silisyum güneş hücrelerine göre oldukça fazladır. Bu yüzden perovskit malzemesinin sentezi ve güneş enerji hücrelerine uygulanması çalışmaları önem arz etmektedir.



Şekil 4. Farklı tür güneş hücrelerinin yıllara göre verimlilik değişimleri. Hodes (2013).

Perovskit malzemesi üzerine araştırmalar 2009'da başlamıştır. Verimliliği arttırmak adına şu ana kadar pek çok çalışma yapılmıştır ve araştırmalar halen devam etmektedir. Perovskit malzemesi ile ilgili bazı araştırma sonuçları Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Farklı tür perovskit malzemeleri ve sentez yöntemleri.

Araştırmacı	Kimyasal Formül	Süreç	Prekürsör	
Eperon vd. 2014	CH ₃ NH ₃ Pb(I,Cl) ₃	Çözelti	Metilamin iyodit	Kurşun (II) klorit
You vd. 2014	CH ₃ NH ₃ PbICl ₃		Metilamin iyodit	Kurşun (II) klorit
Giacomoa vd. 2014			Metilamin iyodit	Kurşun (II) klorit
Conings vd. 2014	CH ₃ NH ₃ PbI ₂ Cl		Metilamin iyodit	Kurşun (II) klorit
Koh vd. 2014	HC(NH ₂) ₂ PbI ₃		Formamidinyum iyodit	Kurşun (II) iyodit
Chen vd. 2014	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	Buhar yardımıyla çözelti	Metilamin iyodit	Kurşun (II) iyodit
Liu vd. 2013	CH ₃ NH ₃ Pb(I,Cl) ₃	Buhar depolama	Metilamin iyodit	Kurşun (II) iyodit
Stranks vd. 2013	CH ₃ NH ₃ Pb(I,Cl) ₃ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃	Çözelti	Metilamin iyodit	Kurşun (II) klorit / Kurşun (II) iyodit
Ball vd. 2013	CH ₃ NH ₃ PbICl ₂		Metilamin iyodit	Kurşun (II) klorit
Xing vd. 2013	CH ₃ NH ₃ PbI ₃		Tamamıyla açıklanmamıştır	
Jeng vd. 2013			Metilamin iyodit	Kurşun (II) iyodit
Burschka vd. 2013			Metilamin iyodit	Kurşun (II) iyodit
Lee vd. 2012	CH ₃ NH ₃ PbI ₂ Cl		Tamamıyla açıklanmamıştır	
Im vd. 2011	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	Metilamin iyodit	Kurşun(II) iyodit	

Fotovoltaik verimin artırılmasına yönelik pek çok çalışmada sentez ve kaplama yöntemlerine odaklanılmıştır. Yapılan çalışmalarda 2 tür perovskit malzeme üzerine sonuçlar rapor edilmiştir: birincisi DSSC'yi ikincisi ise organik fotovoltaik pilleri temel almaktadır. DSSC'de

perovskit malzemesi N719 siyahı gibi boyaların yerine kullanılmakta ve gelen ışınları emici olarak görev almaktadır. Organik fotovoltaiik hücrelerde ise elektron-boşluk çiftlerini kendi içerisinde oluşturarak aktif tabaka rolünü üstlenir. Perovskit esaslı hücreler klasik DSSC'lere göre daha yüksek performans göstermiştir. Klasik DSSC'ler FTO cam altlık üzerine TiO_2 film, boya elektrolit ve karşıt elektrodun yerleştirilip mühürlenmesi temel alınarak üretilmektedir. Her bir parçanın verim üzerinde önemli bir etkisi vardır. Aynı şey perovskit güneş enerji pili için de geçerlidir. Her katmanın rolü verim için çok önemlidir ve tıpkı DSSC gibi detaylı çalışma gerektirmektedir. Perovskit malzemesi, TiO_2 film ile temas halindedir ve bir arayüzey oluşturmaktadır.

Perovskit malzemesinin DSSC'de başarılı şekilde uygulanabilmesi, çalışma mekanizmalarını ortaya çıkarmak adına büyük ilgi çekmektedir. İlginç şekilde pek çok çalışma perovskit malzemesinin sadece yüksek verimlilikle çalışan bir ışık emicisi olmayıp aynı zamanda çok iyi bir yük taşıyıcısı olduğunu göstermiştir. Perovskit iki kutuplu yapısı sayesinde gelen ışığın emilimiyle oluşan elektron ve boşlukların taşınmasında benzersiz özellikler sunmaktadır. Düzlemsel farklı türden eklemelerle elde edilmiş perovskit güneş enerji pilleri % 15 verimliliğe ulaşabilmelerine rağmen, yapılacak bazı iyileştirmelerle verimliliklerinin % 20'ye kadar arttırılabileceği öngörülmektedir. Perovskit güneş enerji pilleri görece kısa bir süredir çalışılmaktadır bu yüzden perovskitin DSSC'deki temel çalışma prensibi tam anlamıyla bilinmemektedir. Perovskit malzemesinin fotofiziksel özelliklerinin açığa çıkarılması perovskit/ TiO_2 hibrit güneş pillerinin performansının arttırılmasında da faydalı olacaktır.

Geleneksel DSSC'ler mezagözenekli band aralıklı yarı iletken oksit ve sıvı elektrolit arasında tek tabaka halinde moleküler boyadan meydana gelmektedir. DSSC'lerin verimliliği organik fotovoltaiik pillerden daha yüksek olmasına rağmen organik boyaların DSSC'lerdeki kısmen daha düşük emilim katsayısı fotovoltaiik performanstaki artışını kısıtlayan faktörlerden biridir. İyodit/tri-iyodit organik bir sıvı elektrolittir. Bu elektrolit yüksek korozyonu, uçucu ve fotoreaktif olması, kullanılan çoğu intermetaliklerle ve lehim malzemeleriyle etkileşimi nedenleriyle yetersiz kalmaktadır ve DSSC'lerin uzun süreli performanslarını ve dayanıklılıklarını etkilemektedir. DSSC'lerin dayanıklılıklarını arttırmak bakımından boya ve elektrolit üzerine yeni araştırma geliştirme çalışmalarının yapılmasına ihtiyaç vardır.

Bu projenin amacı optimum TiO_2 katmanı, perovskit katı hal elektroliti ve karbon nanotüp yada grafen/polimer kompozit elektrotları kullanarak DSSC'lerin kararlılıklarının arttırılmasıdır. Bu amaca ulaşmak için Kore, Türk ve Slovak ekipleri aşağıda belirtilen çalışmaları yapmışlardır.

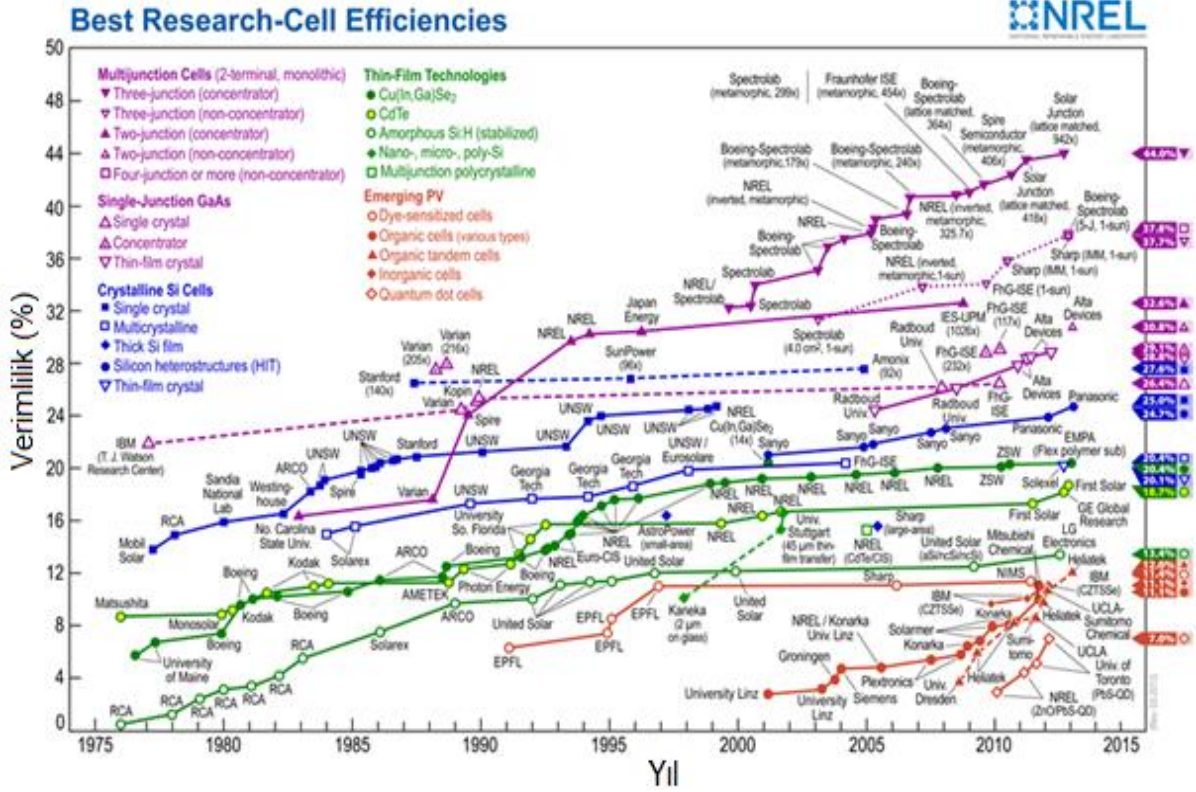
Türk grubu nano boyutta TiO_2 partiküllerinin üretimi ve DSSC'ler için TiO_2 katmanının optimize edilmesini sağlamıştır. Ayrıca çeşitli morfolojilere sahip TiO_2 nanopartiküllerini ve bu TiO_2 partiküllerinden oluşturulan macunun hazırlanmasını sağlamıştır. TiO_2 partiküllerinin yapısı, morfolojisi ve kimyasal bileşimi malzeme performansını etkilemektedir. Slovak grubu karşıt elektrotta kullanılmak üzere karbon nanotüp veya grafen/polimer kompozitlerini üretmiştir. Slovak ekibi ayrıca enerji bariyerinin düşürülmesi için enerji seviyelerini ayarlayarak, havadaki nemin engellenmesi için hidrofobik özelliklerinin sağlanması hususlarında süreçler geliştirmiştir. Kore grubu elektrolit için perovskit malzemelerin sentezi ve diğer ekiplerin hazırladığı elektrotları kullanarak DSSC'leri imal etmiştir. Kore ekibi $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$, $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{SnI}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$, CsSnI_3 , Cs_2SnI_6 , ve CsPbI_3 içeren çeşitli organo/inorgano metalik halid perovskit malzemeleri sentezlemiştir. Malzemelerin sentezlenmesinden sonra enerji seviyesi, kristal yapısı ve kararlılık gibi ana özellikler uygulamaya aktarılması bakımından incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Güneş Enerjisi Hücresi (Pili)

Fotovoltaik teknoloji, güneş enerjisini hasat etmenin en etkin yollarından biridir. Güneş pili (fotovoltaik diyotlar) üzerine güneş ışığı düştüğünde, güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çeviren düzendir. Güneş ışığını elektrik enerjisi gibi kaliteli bir enerjiye dönüştürmek için hala aşılması gereken birçok engel vardır. Güneş enerjisini elektrik enerjisine çeviren, basit ve çevre dostu fotovoltaik sistemlerin araştırılması ve geliştirilmesi, maliyetlerinin düşürülerek yaygınlaştırılması araştırmacıların üzerine düşen bir misyondur. Fotovoltaik sistemler yakın gelecekte enerji üretimine büyük katkılar sağlayabilecek sistemler olacaklardır. Güneş pili olarak bilinen fotovoltaik cihazlar, birincil güneş enerjisi dönüşüm sistemleridir. Güneş enerjisini üretim ve toplama elektron-boşluk çiftleri aracılığıyla elektriğe dönüştürürler. Güneş enerjisinin uygulanmasını kısıtlayan etkenler arasında maliyet, istikrar, kararlılık, yüksek verimlilik ve zehirli olmayan hammadde istihdamı sayılabilir.

Güneş hücreleri genellikle nesil, performans ve maliyete bağlı olarak üç gruba ayrılır. İlk nesil güneş pilleri, halihazırda ticarileştirilmiş olan geleneksel Si güneş pilleridir. İkinci nesil güneş pilleri, 1. nesil güneş pilleri ile karşılaştırıldığında, üretilmesi çok daha ucuz olan ince film bazlı güneş pilleridir. Hem 1. hemde 2. nesil güneş pilleri, teorik sınırının (% 30) çok altında verimliliğe sahiptirler. Shokley ve Queisser (1961). 1. ve 2. nesil güneş pilleri bir elektrik alanının olduğu p-n eklem güneş pilleridir. Üçüncü nesil güneş pilleri farklı birçok teknolojiyi kullanır ve teorik verimlilik sınırından etkilenmezler. Ayrıca, bu güneş pillerinin çoğu henüz ticarileştirilmemiştir. Farklı fotovoltaik hücrelerin National renewable energy laboratory tarafından yayınlanan yıllara göre verimlilik başarı grafiği Şekil 5'de gösterilmiştir. Boya duyarlı güneş pili (DSSC) 3. nesil güneş pillerinden biridir.



Şekil 5. Farklı güneş pili türlerinin yıllara göre verimlilik değişimleri. (National renewable energy laboratory "Research Cell Efficiency Records" (2018).

2.2 Güneş Pili Terminolojileri

Bu bölümde güneş ışınımı ile ilgili kavramlar ve terminoloji kısaca gözden geçirilmiştir. Güneş ışınımı altında fotovoltaiik diyodun güç çıkışı, aşağıdaki değişkenlerde belirlenir.

2.2.1 Kısa devre akımı (I_{sc})

Kısa devre akımı diyodun iki ucu arasındaki yük direnci sıfır olduğunda hücreden elde edilen akımdır. İdeal koşullarda bu değer, ışınım ile yaratılan akım değerine eşittir Bir güneş pili akımı (J_{sc});

$$J_{sc} = I_{sc} / A \quad (\text{mA} / \text{cm}^2) \quad (1)$$

bağıntısıyla hesaplanmaktadır. Burada; A güneş pilinin etkili alanıdır, I_{sc} güneş aydınlatmasına, DSSC için boya yüklemesine, hücrenin optik özelliklerine ve yük transfer karakteristiğine bağlıdır.

2.2.2 Açık devre gerilimi (V_{oc})

Açık devre gerilimi, güneş pili ile verilebilecek maksimum voltajdır ve sonsuz dirençli bir yük yerleştirilerek elde edilir. Diyodun uçları arasındaki direnç sonuz iken (açık devre) ölçülen gerilimdir. Bu terim yarı iletken bant boşluğuna ve hücrenin şarj yeniden birleşimine bağlıdır. DSSC'ler için, V_{oc} aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir.

$$V_{oc} = \frac{E_{cb}}{q} + \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{n}{N_{cb}} \right) - \frac{E_{redox}}{q} \quad (\text{volt}) \quad (2)$$

2.2.3 Seri direnç (R_s)

Seri direnç, yarıiletken malzemede temas direnci ve yük aktarma direnci olarak düşünülebilir. Artan seri direnci, aşağıda açıklanan maksimum verimliliği etkileyen dolum çarpanını azaltır. R_s ayrıca I_{sc} 'yi de azaltır. Fakat, V_{oc} 'yi etkilemez.

2.2.4 Şant direnci (R_{sh})

Şant direnci düşük verimlilik sağlayan akım için alternatif bir yol sağladığından dolayı önemlidir. Düşük şant direnci düşük doldurma faktörüne ve düşük V_{oc} 'ye neden olur. Toplam akım kısa devre koşullarında dış yoldan aktığı için J_{sc} şant direncinden etkilenmez.

2.2.5 Dolum çarpanı (FF)

Dolum çarpanı güneş pilinin maksimum çıkış gücüdür. Işınım altındaki akım-gerilim eğrisinde, akımların eksi, gerilimlerin pozitif olduğu bölgede hesaplanan en büyük $V_{mp} \times I_{mp}$ değerinin $V_{oc} \times I_{sc}$ oranı olarak tanımlanır. Mevcut voltaj diyagramının altındaki alan ile hesaplanabilir. Güneş hücresinin bir birimi, fonksiyonu ve şant direnci yoktur. DSSC'lerde elektrik ve elektrokimyasal kayıpların boyutunu temsil eder. Yüksek bir dolum çarpanı elde etmek için, şant direnci artırılabilir. Ayrıca yayılım ve yük aktarımı için yüksek voltaj düşürülerek seri direnci azaltılabilir.

$$FF = \frac{V_{mp} \times I_{mp}}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad (3)$$

2.2.6 Verimlilik (η)

Güneş pilinin verimliliği güneşten gelen enerji girdisinin elde edilen maksimum elektrik enerjisine oranıdır. Fotovoltaik diyotun üzerine düşen güneş ışınım gücünün, diyottan alınabilecek güce oranı olarak da tanımlanır.

$$\eta = \left(\frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{in}} \right) \quad (4)$$

P_{in} , gelen foton enerjisidir. Güneş pili performansının yanı sıra, tedarik edilen ışık spektrumuna da bağlıdır.

2.3 Boya Duyarlı Güneş Pili (DSSC) Bileşenleri

2.3.1 Boya

Duyarlaştırıcı boya, DSSC'nin önemli bileşenlerinden biridir. Yarıiletken filmin duyarlılaştırılmasıyla, boya molekülleri tek tabaka oluşturan nanopartikülleri kapsar. Zubavichus vd. (2002). Duyarlaştırıcılar, verimli ışık emilimini, şarj enjeksiyonunu ve toplamasını sağlamalıdır. En önemlisi, spektral tepki görünür bölgede olmalıdır. Uyarılmış durum, yarı iletken bant ayarlamasına göre değiştirilmelidir. Boyaların indiklenmiş hali, deliklerin verimli bir şekilde taşınması için elektrolitin indirgenme potansiyeline uyulanmalıdır. Uygun bir potansiyel minimum yeniden birleşim için yaklaşık 0,3 eV'dir. Gratzel (2004). Diğer önemli bir parametre, boya moleküllerinin, en az 20 yıl veya 108 redoks döngüsü beklenen yarı iletken partiküllerin yüzeyi üzerindeki kararlılığıdır. Bir başka parametre de TiO_2 nano partiküllerine iyi tutunmuş olmasıdır. (Gonçalves vd., 2008; Hagfeldt ve. Gratzel 2000). En verimli boyalar metal-organik rutenyum (Ru) kompleksleridir. (Desilvestro vd., 1985; Wolpher vd., 2007). DSSC'de en yaygın olarak kullanılan boyalar Ru bazlı N3, N719, N749 (siyah boya) ve kobalt bazlı Z907'dir. Metal içermeyen boyalar üzerine de araştırmalar yapılmaktadır. (Yella vd., 2011; Gratzel 2004; Horiuchi vd., 2004).

2.3.2 Elektrolit

DSSC'de üretilen voltaj, elektronların TiO_2 nanopartiküllerde elde ettiği kimyasal potansiyel (Fermi seviyesi) ile boşluk iletim ortamındaki boşluk kimyasal potansiyeli (redoks elektrolitler, Nernst potansiyeli) arasındaki fark ile belirlenir. DSSC'nin çoğu, DSSC'nin özelliklerini geliştirmek için dipolar aprotik çözücü içinde çözülmüş bir redoks çifti açısından iyodür/triiodit elektrolit kullanılarak üretilmiştir. Elektrolit boyayı yeniden üretir, dolayısıyla DSSC'nin performansı elektrolite bağlıdır. Maksimum akım elektrolitle sınırlıdır ve elektrolitin Fermi potansiyeli açık devre potansiyelini etkiler. Wolfbauer et al. (2001). Elektrolit karşı elektrotta tersine çevrilebilir olmalıdır. Bir başka önemli özellik, görünür ışığı emmemesidir. Elektrolit, yarı iletken yüzeyden boya uzaklaştırılmasına neden olmamalıdır. Ek olarak, elektrolit hızlı şarj aktarımı için düşük viskoziteye sahip olmalıdır. Fakat, düşük viskozite buharlaşma nedeniyle ömrü azaltmaktadır. Bu nedenlerle, katı hal elektrolitleri üzerine birçok araştırma yapılmaktadır. Li vd. (2012).

2.3.3 Karşıt Elektrot

Karşıt elektrotta elektrolit indirgemesi yapılır. Karbon siyahı, karbon nanotüp, grafit, grafen inorganik bileşikler, kompozitler ve iletken polimerler katalizör olarak kullanılmaktadır. (Maiaugree vd., 2015; Gratzel 2003; Li vd., 2013; Yao vd., 2013). Platin yüksek performansı nedeniyle karşıt elektrot olarak en çok kullanılan malzemedir. Gratzel (2003). Şeffaf iletken

oksit (TCO) üzerine Pt biriktirme yöntemi yüksek verimlilik için önemlidir. Kaplama elektrokimyasal yöntem, kimyasal buhar biriktirme, döndürme kaplaması ve püskürtme ile yapılabilir.

2.3.4 Mezopor Oksit Yarı İletken Tabaka (Çalışma Elektrotu)

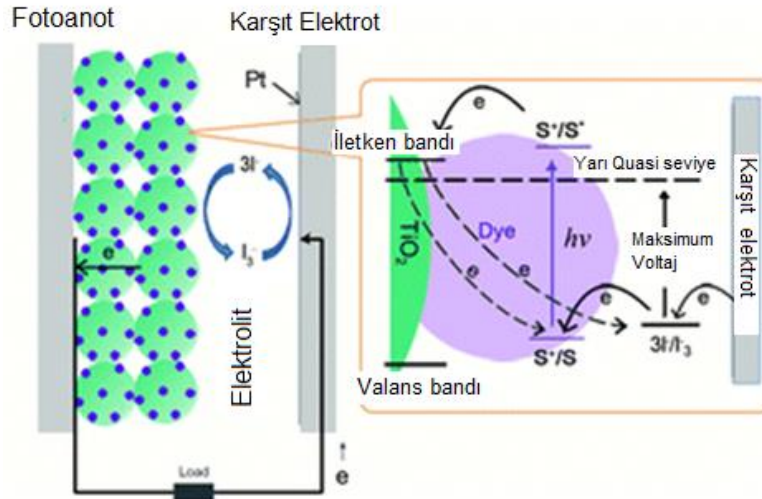
Mezopor oksit yarı iletken tabaka, DSSC'nin kalbidir. Titanyum dioksit (TiO_2), çinko oksit (ZnO), kalay dioksit (SnO_2), indiyum oksit (In_2O_3), yitrium oksit (Y_2O_3) ve niyobyum oksit (Nb_2O_5), DSSC üretimi için en çok kullanılan yarı iletken malzemeleridir. Birçok yarı iletken oksit arasında TiO_2 , en yüksek verimi verdiği için çoğu zaman tercih edilmektedir. Ayrıca çok yönlü yarı iletken bir malzemedir. Kimyasal olarak kararlıdır, zehirli değildir ve kolaylıkla elde edilebilir. Daha yüksek ışık hasat verimi için kristal faz, partikül boyutu, yüzey özellikleri, boya afinitesi ve gözeneklilikten etkilenen TiO_2 'nin üzerine kapsamlı araştırmalar yapılmıştır. (Yu vd., 2009; Shaikh vd., 2016). Güneş hücresinden üretilen akım, boya emiliminin artmasına bağlı olarak yüzey alanının artmasıyla artmaktadır. Ancak, artan porozite, alan başına TiO_2 kütlesinin azalmasına bağlı olarak akımı azaltır. Küçük gözenekler, elektrolit dolgusu için küçük hacim nedeniyle yük taşıyıcılarının yavaş yayınmasına neden olur. Elektrolit viskozitesi de önemlidir. Wu vd. (2008). Ortalama gözenek büyüklüğü, macun oluşumu ve ısıl işlem profiline bağlıdır. TiO_2 partikül büyüklüğü, DSSC verimliliği için başka bir parametredir. Verimli bir DSSC uygulaması için optimum partikül büyüklüğü gereklidir. Elektron yayınım katsayısı, yüzey alanı ve tane sınırlarının azalması nedeniyle partikül büyüklüğü arttıkça artar. Bununla birlikte, elektron yeniden birleşim yaşam süresi, artan partikül büyüklüğü ile azalır. Katoh vd. (2007).

DSSC için yarı iletken malzeme miktarı $1\text{-}4\text{ mg/cm}^2$ olan tipik film kalınlığı 5 ila 20 μm arasında değişmektedir. Etkin foton emilim için yarıiletken kalınlığı önemlidir. Tricoli vd. (2012). V_{oc} , kalınlık arttıkça azalır. Işık bir elektrotun derinliğine iletildiğinde, ışık şiddeti yavaş yavaş azalır. Bu nedenle, kalınlık arttıkça, aşırı elektron yoğunluğu daha düşük hale gelir ve V_{oc} 'yi düşürür. Kalın elektrotların daha yüksek seri direnci de foto voltajının azaltılmasına katkıda bulunur. V_{oc} 'deki azalma, artan yük yeniden birleşimine ve daha kalın filmlerde sınırlı kitle taşınmasına da bağlıdır. Sedghi vd. (2015). Akım da elektrolit viskozitesine bağlıdır. Elektrolitin viskozitesi düşükse, elektrolit kalın yarıiletken tabakadan üretilen daha yüksek foto akımı destekleyebilir. Zhang vd. (2013). Ancak, bu bulgunun tersini bildiren çalışmalar da vardır. Baglio vd. (2011). En iyi performans için, katmanlar şu şekilde olabilir; engelleme tabakası, emme tabakası, saçılma tabakası ve aşırı kaplama.

Şarj yeniden birleşimi DSSC'ler için daha düşük akımın nedenlerinden biridir. Yeniden birleşim elektrolit/TCO ve/veya yarı iletken/elektrolit arayüzünde meydana gelebilir. J_{sc} ve V_{oc} 'yi arttıran bir engelleme tabakası TCO ve elektrolit arasında oluşan yeniden birleşimleri etkili bir şekilde önleyebilir. Sommeling vd. (2006). Diğer sınırlama, kızılötesi radyasyon altında boyanın zayıf performansdır. Emilim tabakasının üstünde 200-400 nm büyüklüğünde partiküllerin kullanıldığı bir saçılma tabakası, dağınık fotonların özellikle kırmızı veya kızılötesi bölgelerdeki çeşitli yansımalar ile tutulmasını sağlar. Bu çalışmada, birim olarak gözenekli nanokristalitler tarafından oluşturulan 3D rutil mikron altı yapıları saçılma tabakası olarak çalışılmıştır.

2.4 DSSC'nin Çalışma Prensibi

Güneş pillerinin çalışma ilkesi, fotovoltaj olayına dayanır. DSSC, güneş enerjisinden enerji toplamak için bitkilerin yaptıkları fotosentez ile aynı prensipte çalışır. Yeşil yapraklardaki klorofil, güneş enerjisi ile elektron üretir ve fotosentez işlemini tamamlamak için sonraki reaksiyonları başlatır. Tipik bir DSSC için gereken temel cihaz bileşenleri ve elektronik bant dizilimleri Şekil 6'da gösterilmiştir. DSSC boya emilimi, üretimi ve taşıyıcı nakliyesini ayrı ayrı olarak yapan tek fotovoltajik düzendir. Güneş pili üretiminde en önemli seçimlerden biri, diydun yapılacağı malzemedir. Operasyon adımları aşağıda sıralanmıştır.



Şekil 6. DSSC'nin temel cihaz bileşenleri ve elektronik bant dizilimleri. Chen vd. (2012).

2.4.1 Uyarıma

Foton enerjisi, duyarlılaştırıcı tarafından emilir ve başlangıçtan (S), uyarılmış hale (S*) elektronik bir durum devam eder. Boyaların çoğu, 720 nm'lik bir emme başlangıcına sahiptir ve bu da 1,72 eV foton enerjisine karşılık gelmektedir. Uyarılmış durumun ömrü nanosaniye mertebesindedir.

2.4.2 Enjeksiyon

Duyarlılaştırıcı boya molekülleri, TiO_2 gibi geniş bant aralıklı yarı iletken nanopartiküllerin yüzeyine tutunur. Emilimden sonra, boya molekülleri bir elektronunu yarı iletkenin iletim bandına taşıma potansiyelini kazanırlar. Nanopartiküllerin iç elektrik alanı elektron uyarımına neden olur ve boya oksitlenir. Etkin elektron enjeksiyonu için, boyanın en düşük boş moleküler orbitali (LUMO) TiO_2 iletim bandının yaklaşık 0.3 eV üzerinde olmalıdır. Enjeksiyon hızı sabiti, duyarlılaştırıcının uyarılmış durumunun yaşam süresinden daha kısa olan femtosaniyelik aralıktadır.

2.4.3 Yarı iletken tabakasında yayılım

Fotovoltaik malzemenin seçiminde diğer bir etken, yarıiletken maddenin morfolojisidir. Nanogözenekli TiO_2 filmi geniş yüzey alanına sahip nanopartiküllerden oluşur. Kafesteki oksijen boşluğunun varlığı, malzemeyi zayıf n-tipi yarı iletken bir malzeme haline getirir. Nano boyutunun etkisiyle, partiküllerin çapı bir elektrik alanı oluşturmak için çok küçüktür ve bu nedenle baskın elektron taşıma mekanizması yayınımdır.

2.4.4 İyot İndirgeme

Elektron, iş yapmak için dış devreye hareket eder ve arka FTO elektrotuna ulaşır. Pt tabakası, indirgeme için bir katalizör görevi görür ve son olarak elektrolit içindeki iyodini indirger.

2.4.5 Boya rejenerasyonu

İndirgenmiş iyodür iyonu, orjinal formunu yenileyerek boyanın en fazla işgal edilen moleküler orbitalini (HOMO) yeniden üretir ve elektron üretimi için tekrar hazır hale getirir. Bu, iletken bant elektronlarının boya moleküllerine geri girmesine neden olacak S^* 'yi engeller. Maksimum çıkış voltajı, yarı iletkenin Fermi seviyesi ile arbulucunun redoks potansiyeli arasındaki farka eşittir. Barbe vd. (1997).

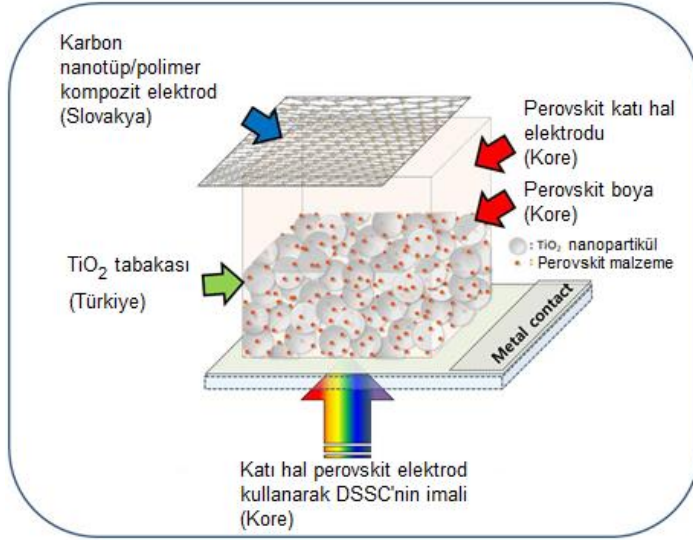
2.5 Mezopor Oksit Yarı İletken Tabakanın TCO Üzerine Kaplanması

Yarı iletken nanopartiküller çoğu zaman uygun bir bağlayıcı kullanılarak macun haline getirilir. Literatürde bağlayıcı olarak polietilen glikol, etilen glikol ve etil selüloz, çözücü olarak Triton X, terpineol, α -terpineol ve asit olarak asetik asit, hidroksibenzoik asit, nitrik asit gibi farklı malzemeler kullanılarak oluşturulan farklı macun hazırlama tarifleri vardır. Hazırlanan macun, doktor bıçağı, spin kaplama, yapıştırma bantı, serigrafik baskı gibi yöntemlerden biriyle FTO üzerine kaplanır. Kaplama işleminden sonra film sinterlenir ve hücrenin fotoanotu olarak kullanıma hazırdır. Nanopartiküllerin macun formunda kaplanması yerine, son zamanlarda TiO_2 partikülleri şablonlarla veya şablonsuz olarak uygun çözeltilerde FTO camı

üzerinde büyütülmüştür. Bu süreç, tek boyutlu yapılardan yararlanmak için faydalıdır. Fakat, bu yapıların azalan yüzey alanı nedeniyle verimlilik değerleri sınırlı kalmaktadır. Yarı iletken partiküllerin diğer kaplama teknikleri elektrokimyasal anodizasyon (Mir vd. 2012), elektrospin kaplama (Chen vd. 2013), spreyl piroliz (Huo vd. 2013), ve atomik tabaka biriktirme (Son vd. 2013)'dir. Bu çalışmada, sentezlenen tozlar serigrafi ve/veya yapıştırma bantı yöntemleriyle kaplanmıştır.

3. GEREÇ ve YÖNTEM

Projede imal edilen katı hal DSSC'in yapısına ait hücre mimarisi Şekil 7'de gösterilmiştir. DSSC'in imali için Kore, Türk ve Slovak ekipleri birlikte çalışmışlardır. Türk ekibi nano boyutta çeşitli morfolojilere sahip TiO_2 partiküllerini sentezlemiş ve bu TiO_2 partiküllerinden oluşturulan macunu hazırlamıştır. Ayrıca, elde edilen malzemelerin kristal yapılarını, morfolojilerini, ve enerji seviyelerini belirlemiştir. Slovak ekibi karşıt elektrotta kullanılmak üzere karbon nanotüp veya grafen/polimer kompozitlerini üretmiştir. Kore ekibi elektrolit için gerekli perovskit malzemelerin sentezi konusunda çalışmış ve diğer ekiplerin hazırladığı anotları kullanarak DSSC'leri imal etmiştir. DSSC'lerin imalatından sonra verimlilik ve kararlılık ölçümlerini yapmıştır.



Şekil 7. Projede imal edilen katı hal DSSC'in mimarisi.

Bu bölümde, TiO_2 nanopartiküllerinin hidrotermal yöntemle farklı koşullar altında sentezlenmesi ve bu tozlardan DSSC fotoanotunu oluşturmak için uygulanan labaratuvar deney prosedürü gösterilmiştir. Sentezlenen tozların karakterizasyonuna yönelik çalışmalar, karakterizasyon alt başlığında verilmiştir. DSSC imalatına yönelik olarak yapılan çalışmalar da DSSC imalatı alt başlığında açıklanmıştır. DSSC'lerin verimlilik ölçümleri ise özellik ölçümü alt başlığında verilmiştir.

3.1 Hidrotermal Yöntemle Nano Boyutlu Titanya Toz Üretimi

Nano boyutlu TiO_2 nanopartiküllerinin hidrotermal yöntemle sentezi, yüksek basınçlı bir reaktör (ITO Instruments® I maksimum 120 bar ve 250 °C) kullanmak suretiyle teflon kaplı hastalloydan yapılmış, 300 ml kapasiteli bir haznenin içerisinde değişik sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilmiştir. Reaktör, hızı 0 ila 1500 dev/dak arasında ayarlanabilen teflondan yapılmış

mekanik bir karıştırıcıya sahiptir. Reaktör içerisindeki basınç, haznenin dolum miktarına, çözücü türüne ve işlem sıcaklığına göre kendiliğinden değişmiştir. Reaktörün sıcaklığını ayarlamak için teflon kaplı bir su soğutma sistemi kullanılmıştır. Bu çalışmada hidrotermal sentez, katalizör türüne göre iki farklı koşulda gerçekleştirilmiştir. Asidik hidrotermal sentezleri için asidik katalizör olarak HNO_3 , bazik hidrotermal sentezleri için bazik katalizör olarak NaOH kullanılmıştır. Tozların sentezlenmesinde kullanılan kimyasallar Tablo 3'de gösterilmiştir.

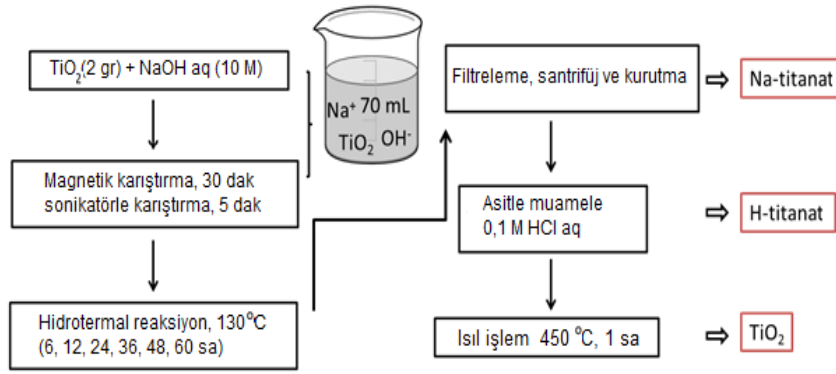
Tablo 3. Nano yapıların sentezi için kullanılan kimyasallar, tedarikçileri ve ürün kodları.

Malzeme	Tedarikçi (Ürün kodu)
NaOH (% 98)	Sigma Aldrich (06203)
P25® (Degussa) (% 99,5)	Aldrich (718467)
Anatase (% 99,6)	Alfa Aesar (036199)
Amorf TiO_2 tozu	Laboratory product
HCl (% 37)	Merck (100317)
Titanyum (IV) izopropoksit (% 97)	Aldrich (205273)
HNO_3 (% 65)	Merck (100456)
Demir (III) nitrat nonahidrat \geq (% 99,95)	Aldrich (254223)
Damıtılmış su (15 M Ω .cm)	Kendi laboratuvarımız
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ suda	Merck (170227)

3.1.1 Bazik katalizörle TiO_2 toz sentezi

Bu çalışma, hidrotermal yöntemle bazik katalizör kullanarak 1D titanat nanoyapıları sentezlemek amacıyla yapılmıştır. Farklı morfolojilerde 1D nanoyapıları elde etmek için kullanılan prekürsör türü ve hidrotermal bekleme süresinin sentezlenen ürünlerin morfolojileri ve kristal yapıları üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Ayrıca, Na içeriğinin polimorfik dönüşüme etkisi, prekürsör türü ve hidrotermal bekleme süresi sabit tutularak incelenmiştir. Sentezlenen nanoyapılar, mikroyapısal karakterizasyon teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonuçları, DSSC'nin veriminde artış sağlayabilecek en uygun nanoyapıyı belirlemek adına DSSC özellik ölçüm sonuçlarıyla ilişkilendirilmiştir.

TiO_2 nanopartikülleri bazik katalizör kullanarak hidrotermal yöntemle Kasuga ve arkadaşlarının (Kasuga vd. 1998) uyguladıkları süreçte bazı değişiklikler yapılarak sentezlenmiştir. 1 boyutlu (1 D) tozların sentezlenmesinde uygulanan süreçler şematik olarak Şekil 8'de gösterilmiştir.



Şekil 8. Bazik katalizör kullanarak TiO_2 nanopartikül sentez süreçleri.

İlk olarak, 70 mL'lik 10 M NaOH sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Prekürsör olarak P25 tozu veya ticari anataz tozu veya amorf TiO_2 tozu kullanılmıştır. 2 gr prekürsör hazırlanan bazik çözeltiye yavaş yavaş eklenmiş, 30 dakika süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılarak 10 M NaOH sulu çözeltisinde çözündürülmüştür. Çözdürme işleminin ardından çözelti, sonikasyon ile homojen hale getirilmiştir. Daha sonra, çözelti teflon astar olmaksızın otoklavdaki hastalloy haznesine boşaltılmıştır. Hidrotermal sentez, 450 dev/dak karıştırma hızında 130 °C'de 3 farklı sürede (12, 24, ve 36 saat) gerçekleştirilmiştir.

Hidrotermal sentezin ardından çözelti damıtılmış su ile pH nötr hale gelene dek yıkanmış ve filtreden geçirilmiştir. Süzülen çözelti 5500 dev/dak'da 10 dakika süreyle santrifüj edilmiş ve 80 °C'de 24 saat kurutulmuştur. Elde edilen kuru tozdan 0,3 gr toz ayrılmış, geriye kalan toz ise 120 mL 0,1 M HCl çözeltisi ile 40 °C'de manyetik karıştırma işlemine tabii tutulmuştur. Ardından sırasıyla damıtılmış su ile yıkanmış, santrifüj edilmiş ve kurutulmuştur. Kurutulan tozdan da 0,3 gr ayrılmıştır. Kalan toz, sırasıyla 90 mL'lik 0,1 M HCl çözeltisi ile muamele edilmiş, damıtılmış su ile yıkanmış, santrifüj edilmiş ve kurutulmuştur. Bu işlemlerin ardından benzer şekilde 0,3 gr toz daha ayrılmış ve kalan toz 60 mL'lik 0,1 M HCl çözeltiyle muamele edilmiş, damıtılmış su ile yıkanmış, santrifüj edilmiş ve kurutulmuştur. 0,3 gr toz daha ayrılmıştır. Geriye kalan toz kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işleminde toz 5°/dakika'lık ısıtma hızıyla 450 °C'ye kadar ısıtılmış, bu sıcaklıkta 1 saat tutulduktan sonra 5 °C/dakika'lık soğutma hızı ile oda sıcaklığına soğutulmuştur. Tozların sentezleme süreçlerine göre kodlanması, kullanılan sentezleme süreç parametreleri ve kullanılan prekürsör türü Tablo 4'te gösterilmiştir. Toz kodlarında; P harfi başlangıç prekürsör olarak P25 tozunun kullanıldığını, A harfi ise başlangıç prekürsör olarak amorf tozun kullanıldığını anlamına gelmektedir. Kodlarda hiçbir harfin olmaması başlangıç prekürsörü olarak anatazın kullanıldığını göstermektedir. Toz kodlarında ilk sayı: hidrotermal bekleme süresini, ikinci sayı asitle yıkama sayısını göstermektedir. Toz kodlarında C harfi toz kalsine edilmişse kalsine edildiğini belirtmek için kullanılmıştır.

Tablo 4. Bazik katalizörle sentezleme süreçlerinde kullanılan parametreler ve sentezlenen tozların kodları.

Toz kodu	Kullanılan prekürsör	Hidrotermal süresi (saat)	Asitle yıkama sayısı	450 °C'de kalsinasyon
P6-0	P25	6	0	-
P6-2	P25	6	2	-
P12-0	P25	12	0	-
P12-2	P25	12	2	-
P24-0	P25	24	0	-
P24-2	P25	24	2	-
P36-0	P25	36	0	-
P36-2	P25	36	2	-
P48-2	P25	48	2	-
P60-2	P25	60	2	-
PC24-0	P25	24	0	var
PC24-1	P25	24	1	var
PC24-2	P25	24	2	var
PC24-3	P25	24	3	var
PC36-2	P25	36	2	var
6-0	A*, t*	6	0	-
6-2	A, t	6	2	-
12-0	A, t	12	0	-
12-2	A, t	12	2	-
24-0	A, t	24	0	-
24-2	A, t	24	2	-
36-0	A, t	36	0	-
36-2	A, t	36	2	-
36-3	A, t	36	3	-
36-4	A, t	36	4	-
C36-2	A, t	36	2	var
A6-2	Am*, t	6	2	-
A12-0	Am, t	12	0	-
A12-2	Am, t	12	2	-
A24-0	Am, t	24	0	-
A24-2	Am, t	24	2	-
A36-0	Am, t	36	0	-
A36-2	Am, t	36	2	-
A48-0	Am, t	48	0	-
A48-2	Am, t	48	2	-
AC36-2	Am, t	36	2	var
AC48-2	Am, t	48	2	var

A: Anataz, t: titanya, Am: Amorf

3.1.2 Asidik katalizörle TiO₂ toz sentezi

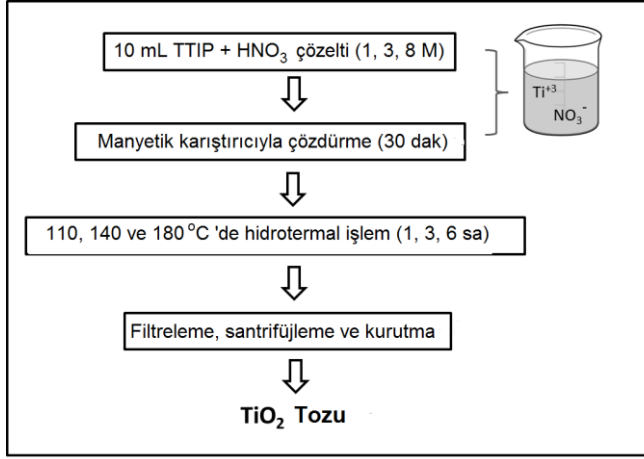
Bu çalışma, TiO₂ nanoyapıları HNO₃ katalizörü kullanarak hidrotermal yöntemle sentezlemek ve sentezlenen DSSC'lerin verimliliğine etkisini değerlendirmek amacıyla yapılmıştır. TiO₂ nanopartiküllerinin farklı kristal yapı ve morfolojiye sahip polimorflarda oluşum mekanizmalarını anlamak adına hidrotermal işlemin süresi, sıcaklığı ve asit molaritesi kademeli olarak değiştirilmiştir. Anataz, anataz-rutil karışımı, brukit, brukit-anataz karışımı, rutil, ve brukit-anataz-rutil karışımı olan bir boyutlu-üç boyutlu (1D-3D) TiO₂ nanopartikülleri sentezlenmiştir. Hidrotermal reaksiyonlar sırasında alkol, oksidasyon maddesi veya yüzey aktif madde kullanılmamıştır. Ancak tozda sadece rutil TiO₂ fazı elde edebilmek için çekirdeklerendirici olarak H-titanat kullanılmıştır. Sentez sonrası nanopartiküllerin kimyasal bileşimini ve morfolojilerini belirlemek üzere karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Sonuçlar, bu konuda çalışan diğer araştırmacılar tarafından yayınlanan sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Bütün deneylerde prekürsör malzemesi olarak titanyum tetra izopropoksit (TTIP) kullanılmıştır. Önce, konsantre HNO₃, asit mololaritesini 1 M, 3 M, veya 8 M haline getirmek için damıtılmış su ile HNO₃/H₂O hacim oranı 0,06, 0,2 ve 1 olacak şekilde seyreltilmiştir. Daha sonra, 10 mL TTIP seyreltilmiş HNO₃ çözeltisi içinde, manyetik olarak 300 dev/dak'da karıştırılarak 15 dakika süreyle çözündürülmüştür. Elde edilen homojen, berrak ve şeffaf 200 mL'lik çözelti, reaktör haznesine aktarılmıştır. Sentez sırasında reaktördeki basınç, uygulanan asit konsantrasyonu ve sentez sıcaklığına bağlı olarak 10 ve 60 bar arasında kendiliğinden değişmiştir. Hidrotermal sentez sırasıyla 110, 140, 180 °C sıcaklıklarda ve 1, 3, ve 6 saat olan üç farklı bekleme süresinde yapılmıştır. Hidrotermal sentezden sonra, sentezlenen nano yapılar filtrelenmiş, damıtılmış su ile pH nötr hale gelene dek yıkanmış, santrifüje tabii tutulmuş ve 60 °C'de 6 saat kurutulmuştur. N800 olarak kodlanmış, gece boyunca 60 °C'de 8M asidik TTIP sulu çözeltisi kurutularak elde edilen tozlar, hidrotermal sentez sırasında nanoyapıların oluşum mekanizmasını açıklığa kavuşturmak üzere referans numune olarak alınmıştır. Bir başka numune, sisteme H-titanat yapısının sokulması için 3 saat boyunca 140 °C'de 8 M asit katalizörü kullanılarak sentezlenmiştir. H-titanatlar, hastalloydan yapılmış haznenin iç yüzeyine spreyl kaplama tekniğiyle kaplanmıştır. Kaplama kalınlığı yaklaşık olarak 100 nm ölçülmüştür. Tozların kodlardaki N ve H harfleri, sırasıyla nitrik asit katalizörünü ve protonlu H-titanat çekirdeklenme yapıldığını temsil etmektedir. Kodlardaki ilk, ikinci ve üçüncü sırasıyla asit molaritesi, sentez sıcaklığı ve sentez zamanını simgelemektedir. Asidik katalizörle sentezleme süreçlerinde kullanılan sentez parametreleri ve elde edilen tozlara verilen kodlar Tablo 5'te gösterilmiştir.

Tablo 5. Asidik katalizörle sentezleme süreçlerinde kullanılan parametreler ve sentezlenen tozların kodları.

Toz kodu	Asit molaritesi	Sentezleme sıcaklığı (°C)	Sentezleme süresi (saat)
N111	1	110	1
N113	1	110	3
N116	1	110	6
N141	1	140	1
N143	1	140	3
N146	1	140	6
N181	1	180	1
N183	1	180	3
N186	1	180	6
N311	3	110	1
N313	3	110	3
N316	3	110	6
N341	3	140	1
N343	3	140	3
N346	3	140	6
N381	3	180	1
N383	3	180	3
N386	3	180	6
N811	8	110	1
N813	8	110	3
N816	8	110	6
N841	8	140	1
N843	8	140	3
N846	8	140	6
N881	8	180	1
N883	8	180	3
N886	8	180	6

Tozların sentezlenmesinde uygulanan süreçler şematik olarak Şekil 9'da gösterilmiştir.



Şekil 9. Asidik katalizör kullanarak TiO₂ nanopartikül sentez süreçleri.

3.2 TiO₂ Macununun Hazırlanması

Asidik katalizör kullanarak sentezlenen 3 farklı kristal yapıdaki tozlarla, H-titanat formunda 1D ve 2D tozlar (pul ve şeritlerden oluşan) ve bazik katalizör kullanarak sentezlenen rutil 3D tozlarından DSSC'nin yarı iletken bileşenini oluşturmak için çeşitli macunlar hazırlanmıştır. Macunların hazırlanmasında farklı morfolojideki tozların macun oluşumuna etkilerini belirlemek amacıyla tozlar hem ayrı ayrı katman halinde hem de birlikte katmanlar oluşturularak kullanılmıştır.

Her toz, DSSC'den daha iyi verim elde etmek adına farklı işlevlerde kullanılmıştır. Hazırlanan macunların vizkoziteleri ölçülmüş ve üniform bir kaplama yapmak için gereken vizkozite değeri belirlenmiştir. TiO₂ macunları organik esaslı yüksek viskoziteli bir sıvıda nano boyutlu tozların dağıtılması suretiyle hazırlanmıştır. Toz partikülleri ve sıvı mekanik ve kimyasal olarak kararlı bir malzeme oluşturmak üzere harmanlanmıştır. Macunlar hem Gratzel ve arkadaşlarının (Ito vd. 2007) takip ettiği süreçte bazı değişiklikler yapılarak hem de Ronconi ve arkadaşlarının (Ronconi vd. 2001) takip ettiği süreçte bazı değişiklikler yapılarak Pechini yöntemi ile hazırlanmıştır. Gratzel yönteminde ilk önce hidrotermal süreçle elde edilen TiO₂ tozları asetik asit, su ve etanolle havan içerisinde iyice karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda oluşan bulamaç 40 mL etanol bulunan bir behere aktarılmış ve 2 cm uzunluğunda bir magnetle 350 dev/dak'da karıştırılmıştır. Daha sonra ultrasonik homojenlik sağlanmıştır. Etanol içindeki iki etil selüloz karışım çözeltisine α-terpineol ilave edilmiş, karıştırma yapıldıktan sonra sonikasyon yapılmıştır.

Macun vizkozitesinin fotoanotlar üzerindeki etkisini belirlemek için Pechini yöntemi kullanılarak farklı Ti(iOPr)₄:Sitrik asit:etilen glikol oranlarından oluşturulan çeşitli macunlar hazırlanmıştır. Macunların hazırlanması iki adımda yapılmıştır. İlk olarak, Ti(iOPr)₄:Sitrik asit:Etilen glikol molar oranı 1:4:16 olacak şekilde bir sol-jel çözeltisi hazırlanmıştır. Çözelti

etilen glikölü 60 °C'ye ısıtıp içine karıştırma sırasında TTIP ilave edilerek hazırlanmıştır. Daha sonra, bu karışıma sitrik asit eklenip sıcaklık 90 °C'ye yükseltilmiştir. Çözelti berrak hale gelene kadar bu sıcaklıkta karıştırılmaya devam edilmiştir. İkinci adımda, macun, TiO₂ tozu ve sol-jel çözeltisinin bir havanda 1 saat süreyle karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. TiO₂ ve sol-jel çözeltisi arasındaki molar oran 7:1, 7:2, 7:3, 7:4, 8:1 ve 8:2 olacak şekilde değiştirilmiştir. Hazırlanan macunların viskozite ölçümleri Brookfield DV-III Ultra Rheometer kullanılarak yapılmıştır.

Oluşturulan macun, çözeltinin her iki süreç için de (Gratzel ve Pechini) 40 °C'de sıcak plaka üzerinde buharlaştırılmasıyla konsantre edilmiştir. Her adımda, kullanılan sıvı kimyasallar havanın içine damla damla ilave edilmiştir. Oluşturma koşulları (oda sıcaklığı, hava ve nem) normal laboratuvar koşulları olmuştur. Hazırlanan macunlara verilen kodlar Tablo 6'da gösterilmiştir.

Tablo 6. Toz içeriğine ve oluşturma yöntemine göre oluşturulan macunlara verilen kodlar.

Macun Kodu	Toz	Yöntem
PN116	N116	Gratzel
PN843	N843	Gratzel
PN846	N846	Gratzel
PHN843	HN843	Gratzel
P1-2D	A36-2(50 ağı%)+A48-2(50 ağı%)	Gratzel
PN846-p	N846	Pechini
PN846-t	N846	Gratzel+TiCl ₄ uygulaması

3.3 DSSC Oluşturulması

3.3.1 Sıvı elektrolit DSSC oluşturulması

Projede esas olarak katı hal DSSC'lerin imal edilmesi amaçlanmış olsa da Türki ekibi olarak sentezlenen tozların ve bu tozlardan oluşturulan macunların katı hal DDSC'ler için uygun olup olmayacağını ve hangi toz ve macunun daha iyi sonuç verdiğini incelemek için sıvı elektrolit [iodide/iodine (I⁻/I₃⁻)] kullanılarak DSSC'ler hazırlanmıştır. Çeşitli morfolji ve fazlarda elde edilen TiO₂ tozlarıyla çok katlı TiO₂ katmanlı fotoanotlar oluşturularak DSSC'nin verimliğindeki değişim araştırılmıştır. DSSC oluşturmak için kullanılan malzemeler Tablo 7'da gösterilmiştir. Oluşturulan fotoanot kalınlığı yüzey profilometresiyle ölçülmüştür (Mitutoyo Surf Test SC470). Ayrıca fotoanotların XRD, FESEM ve HRTEM analizleri ile karakterizasyonları yapılmıştır. Fotovoltaik ve EIS ölçümleri de performansları belirlenmiştir.

Tablo 7. DSSC oluşturmak için kullanılan malzemeler.

Malzeme	Üretici Firma (Ürün Numarası)
TiO ₂	Kendi laboratuvarımızda sentezlendi
Etil selüloz	Aldrich (200670)
α -Terpinol	Aldrich (W304506)
Asetik asit	Merck (69197)
Etanol	Aldrich (24102)
Sitrik asit	Merck (100243)
Titanyum(IV) isopropoksit %97	Aldrich (205273)
Titanyum(IV) klorit	Fluka (89545)
Surlyn film	DuPont
FTO	Solaronix
N719	Solaronix
İodolit HI-30	Solaronix
Kloroplatinik asit hidrat	Aldrich (520896)

3.3.1.1 FTO camın temizlenmesi

2 x 1,5 cm² ebatlarında satın alınan flor katkılanmış kalay oksit (FTO) camı 0,5 x 0,5 cm²'lik parçalara kesilmiştir. Kesilen parçaların her biri aşağıdaki prosedürle temizlenmiştir.

- Sabun solüsyonunda sonikasyon - 15 dak.
- Bol distile su ile durulama
- Asetonda sonikasyon - 5 dak.
- Etanol içerisinde sonikasyon - 5 dak.

3.3.1.2 Macunların FTO cam üzerine uygulanması

Temizlenmiş 0,5 x 0,5 cm² ebadındaki bir FTO camı için aynı büyüklükte yapıştırma bantı (seloteyp) (tek kat için ~30 μ m, iki katlı foto anodlarda ~50-60 μ m kalınlıkta) kesilmiş ve FTO camının iletken tarafı üzerine örtülmüştür. İletken cam üzerine, paslanmaz çelikten yapılmış jilet ile ince bir nano kristal TiO₂ filmi uygulanmıştır. Macun uygulanmadan önce birkez daha manuel olarak karıştırılmıştır. Sonrasında bant dikkatlice çıkarılmış ve macun kapalı bir petri içerisinde 30 dakika dinlendirilmiştir. Bu işlem, yüzey düzensizliğini azaltmak ve hava kabarcıklarını dışarı çekmek açısından kritik bir adımdır. Kirlenmeyi önlemek için imalatın her aşamasında plastik ve cam laboratuvar malzemeleri kullanılmıştır.

3.3.1.3 Isıl işlem

TiO₂ kaplı substratlar bir cam tüpün içindeki cam plaka üzerine konulmuş ve hava atmosferi altında kantal ısıtma elemanları olan bir yüksek sıcaklık fırınında ısıtılmıştır. Uygulanan sıcaklık, sıcaklık kontrolörü ile hassas olarak ölçülmüştür. Macunların sinterlenmesi için uygulanan sıcaklıklar ve bu sıcaklıklarda bekleme süreleri Tablo 8'de verilmiştir.

Tablo 8. Macunların ısıl işleminde uygulanan sıcaklıklar ve uygulama süreleri.

Sıcaklık (°C)	Zaman (dakika)
25-325	55
325	5
325-375	10
375	5
375-450	15
450	15
450-500	10
500	30
500-80	Kendiliğinden fırında soğutma

3.3.1.4 Boya yükleme

0,5 mM boya çözeltisini oluşturmak için N719 boyası gerekli miktardaki etanol içerisinde çözündürülmüştür. Boya çözeltisi, bozulmaması ve ışıktan uzak tutulması amacıyla buzdolabında ~6 °C'de tutulmuştur. Fırından 80 °C'de alınan elektrotlar boya çözeltisine daldırılmış ve boyanın TiO₂ yüzeyine yapışması için oda sıcaklığında 12 saat süreyle tutulmuştur. Daha sonra bu elektrotlar, DSSC'nin fotoanotu olarak kullanılmıştır. Boyanın fotoanot yüzeyinden çıkarılması, boya emdirilmiş fotoanotların 0,1 M NaOH sulu çözeltisine birkaç saniye süreyle batırılması suretiyle gerçekleştirilmiştir.

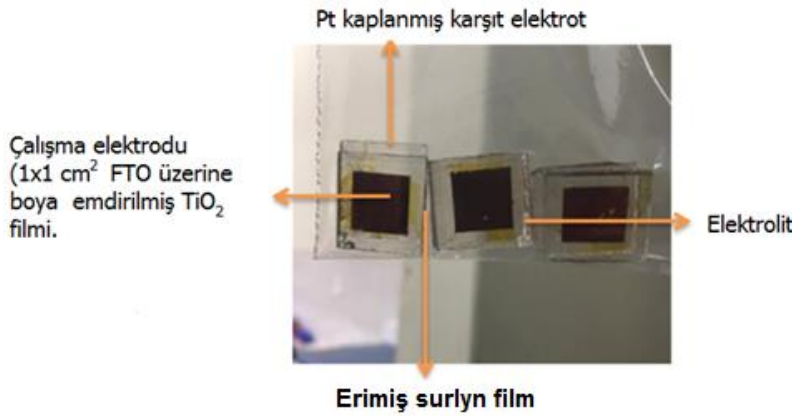
3.3.1.5 Karşıt elektrodun hazırlanması

1,7 x 1,5 cm² ebatlarına sahip FTO camına 0,8 mm çapında iki adet delik delinmiştir. Alt tabaka çalışma elektroduna benzer şekilde temizlenmiştir. Temizlenen tabaka, kalan organik kirlilikleri gidermek için 450 °C'de 15 dakika ısıtılmıştır. Sonra, H₂PtCl₆.H₂O kimyasalı 10 mM Pt çözeltisi oluşturmak üzere 2-pranol içinde çözündürülmüştür. Çözelti, FTO camının yüzeyinde döndürülerek kaplama tekniğiyle kaplanmıştır. Döndürme, 5 saniye süreyle 1200 dev/dak olarak uygulanmıştır. Platin tabakasını harekete geçirmek için hiç vakit geçirmeden

elektrot 30 dakikada süreyle 450 °C'de ısıtılmıştır. Aktif hale getirilmiş elektrodlar, katalitik etkisini kaybetmemesi adına hemen DSSC yapımı için kullanılmıştır.

3.3.1.6 Sıvı elektrolit DSSC imali

Çalışma ve karşıt elektrotları Dupont'tan alınan, erime noktası yaklaşık 90 °C olan Surlyn® 1702 sıcak eriyik folyosu kullanılarak mühürlenmiştir. Standart bir DSSC'de kullanılan folyo kalınlığı 50 µm civarındadır. Folyo, hücrenin mühürlenmesinden önce desikatör içinde en az bir gün süreyle tutulmuştur. Aksi takdirde, ortam nemindeki su, yüzey üzerine tutunup FTO'nun alt tabakayla yapışmasını zorlaştırmıştır. Çalışma elektrodunun üzerine surlyn koyulduktan sonra karşıt elektrot çalışma elektrodunun üzerine yerleştirilmiştir. Daha sonra hücre, bir ısıtma tabancası kullanarak 100 °C'ye ısıtılmış ve sızdırmazlık sağlanmıştır. Mühürleme işleminin ardından elektrot deliklerinin birinden elektrolit doldurulmuş, diğerinden de hava boşaltılmıştır. DSSC'lerin imalinde elektrolit olarak iodide/iodine (I^-/I_3^-) kullanılmıştır. Elektrolitin doldurulma işleminden sonra delikler bir folyo parçası kullanılarak kapatılmıştır. Hazırlanan sıvı elektrolit DSSC'lerin son görünüşleri Şekil 10'da gösterilmiştir.



Şekil 10. Projede imal edilen sıvı elektrolit DSSC'nin görünümü.

3.3.2 Katı hal perovskit DSSC oluşturulması

İlk önce FTO camları, sırasıyla ultrasonik banyoda aseton, etanol ve deiyonize su ile yıkanıp temizlenmiştir. Daha sonra, TiO₂ kompakt tabakaları, kompakt-TiO₂ çözeltisi ile (55 µL/mL 1-Butanol içinde Ti-bis disopropoksit) spin kaplama yöntemiyle kaplanmıştır. Kapanmış FTO cam levhalar 10 dakika süreyle 120 °C'de ısıtılmıştır. Mezogözenekli TiO₂ iskelet tabakaları, TiO₂ katmanları üzerinde 30 saniye boyunca farklı devir hızlarında (1000, 2000, 3000 dev/dak) TiO₂ nanopartikülleri macun çözeltisi ile spin kaplama yapılarak kaplanmıştır. Ardından sırasıyla 120, 450 ve 150 °C'de 10 dak, 1 sa, ve 15 dak sürelerde ısıtım yapılmıştır. Spin kaplama çözeltisi için TiO₂ macunu kütle oranı 1:4 olacak şekilde etanol ile seyreltilmiştir. Perovskit çözeltisini hazırlanması için Metilamonyum iyodür (CH₃NH₃I), kurşun

iyodür (PbI_2) ve kurşun klorür (PbCl_2) susuz N, N-dimetil formamit (DMF) içinde 4:1:1 mol oranında çözölmüştür. Katkı maddesi olarak sırasıyla 0,1 M ve 0,3 M NH_4I , NH_4Br ve NH_4Cl ilaveleri yapılmıştır. Ağırlıkça % 40 perovskit içeren çözelti farklı sürelerde ve farklı dönme hızlarında spin kaplama yapılarak kaplanmıştır. Kaplanan tabakalar daha sonra 1, 5, 10, ve 30 dak boyunca kuru koşullar altında bir sıcak plaka üzerinde 100 °C'de ısıtılmıştır. Delik taşıma tabakaları, 1 mL klorobenzen çözöcö içinde 72,3 mg spiroMeOTAD, 28,8 µL 4-tert-bütülfiridin ve 17,5 µL lityum bis(triflorometansülfonil)imit çözeltisi içeren bir çözelti ile 4000 dev/dak hızda 20 saniye süreyle spin kaplama yapılarak hazırlanmıştır.

3.4 Karakterizasyon

3.4.1 X-ışını kırınım (XRD) analizi

Sentezlenen partiköllerde ve foto anotlarda bulunan fazlar Rigaku Geigerflex-DMAK/B marka X-ışını kırınım (XRD) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. XRD desenleri 2 °C/dak tarama hızında genellikle $2\theta = 20^\circ\text{-}80^\circ$ arasında $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu, $\lambda = 1.5406$, 40 kV, 40 mA kullanılarak elde edilmiştir. Her bir numune $20^\circ\text{-}80^\circ$ (2θ) arasında $2^\circ/\text{dak}$ hızla düzenli olarak 0.02° lik artışlar yapılarak taranmıştır. Elde edilen X-ışını desenlerinden malzemenin içerdöği fazları tanımlamak için Rigaku 4.2 programı kullanılmıştır. TiO_2 fazları için pik yerleri ve bunların göreceli şiddetleri Toz Kırınım Standartları Ortak Komitesi (JCPDS) veritabanından aktarılmıştır.

Anataz/rutil oranı $X_A = [1 + 1.26 (I_R/I_A)]^{-1}$ formölü ile belirlenmiştir; burada X_A , karışımındaki anataz fazın miktarı, I_A ve I_R ise sırasıyla anatazın (101) düzleminden rutilin (110) düzleminden yansımaların şiddetleridir. PeakFit® yazılımı, brukit fazı da dahil olmak üzere tozların pik alanlarını analiz etmek için kullanılmıştır. Ortalama kristal büyüklükleri, d_{hkl} , kristalitlerin küresel şekilde olduöu farz edilerek Debye Scherrer formölü ile hesaplanmıştır.

$$[d_{hkl} = 0.9\lambda / (\text{FWHM} \cdot \cos\theta)]$$

Burada FWHM piklerin yarı yükseklikteki tam genişlik değeriştir.

3.4.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji saçınım spektroskopisi (EDS) analizleri

Üretilen tozların ve fotoanotların mikroyapı ve yüzey morfolojisini incelemek için taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM, Nova NANOSEM 430) kullanılmıştır. Numuneler 10-20 kV voltaj altında incelenmiştir. SEM analizi öncesinde numuneler yeterli iletkenliöin sağlanması amacıyla ince bir altın (Au) tabakası ile kaplanmıştır. FESEM tarafından göröntölenen numunelerin içerdöği elementlerin varlığını ve miktarlarını belirlemek için EDS analizi yapılmıştır.

3.4.3 Yüksek çözünürlüklü geçirim elektron mikroskobu (HRTEM) analizi

HRTEM, elde edilen tozların oluşum mekanizmasını araştırmak ve nano tozların büyüme yönünü, faz morfolojisi etkileşimini açıklamak için kullanılmıştır. Analizleri için JEOL 3010 marka yüksek çözünürlüklü geçirim elektron mikroskobu ve 300 kV voltaj kullanılmıştır. Numune hazırlama sırasında, TiO_2 nanoyapılar önce etanol içinde dağıtılmış ve bu çözelti karışımından birkaç damla karbon kaplı bakır ızgara üzerine yayılmıştır.

3.4.4 Braunner - Emmett - Teller (BET) yüzey alanı analizi

TiO_2 nanoyapılarının toplam yüzey alanını ölçmek için BET yöntemi kullanılmıştır. Numuneler üzerinde azotun tam emilim ve geriverme izotermi çeşitli basınçlarda tespit edilmiş ve Barret-Joyner-Halenda (BJH) yöntemiyle gözenek hacmi ve gözenek büyüklüğü dağılımı hesaplanmıştır. Yüzey alanı Quantachrome NOVA-3000 ile ölçülmüştür. Numunelerden azot gazı geri alımı 110 °C'de 12 saat tutularak yapılmıştır.

3.5 DSSC'lerin Akım – Voltaj (I-V) Ölçümleri

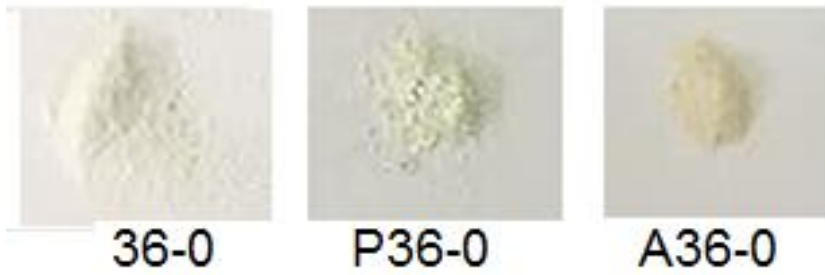
Oluşturulan DSSC'lerin fotoakım I-V ve yoğunluk-voltaj (J-V) ölçümleri, Keithley model 2440 ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Güneş ışığı kaynağı olarak 100 W Xenon lambadan ışık veren bir güneş simülatörü (Newport) kullanılmıştır. Simülatörün ışık şiddeti, şiddeti AM 1.5G olan bir Si güneş pili ile kalibre edilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Bazik Katalizörle TiO₂ Tozu Sentezi

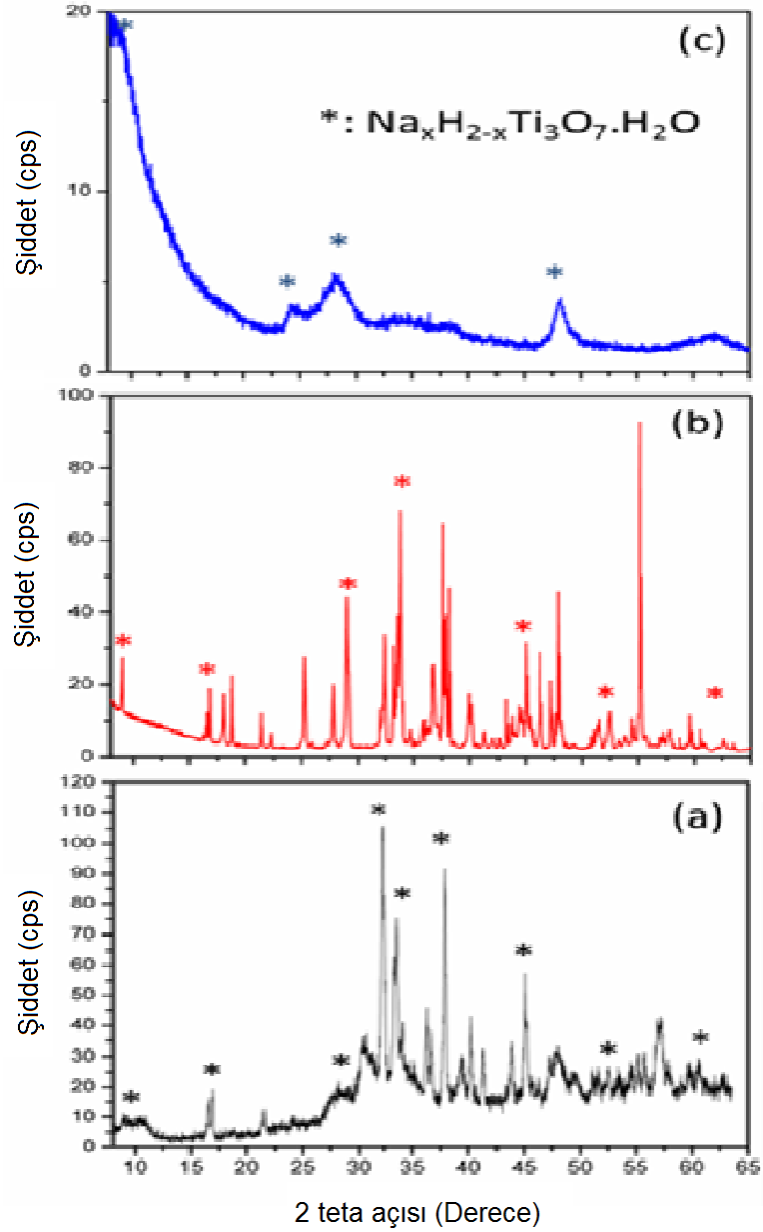
4.1.1 XRD analizi

Bazik katalizörle TiO₂ tozunun sentezi çok aşamalı bir süreçle yapılmıştır. Elde edilen tozlar çok gözeneklidir ve son iyon değişimi sonrası yüzeyleri negatif yükle yüklenmiştir. Bazik katalizör kullanılarak yapılan kimyasal sentezlerin ürünü olan tozların yüzeylerinin negatif olarak yüklendikleri Goldberg ve arkadaşları tarafından da rapor etmiştir (Goldberg vd. 2007). Bu yüzden partiküllerin topaklaşma eğilimleri oldukça azalmıştır. Sentezlenen tozlardan bazıları Şekil 11'de gösterilmiştir.



Şekil 11. Sentezlenen tozlardan bazılarının görünümü.

Bazik katalizörle sentezlenmiş P36-0, 36-0, ve A36-0 kodlu tozların XRD desenleri Şekil 12'de gösterilmiştir. Yüksek konsantrasyonda alkali çözeltisinde anataz fazının 130 °C'de kararsız olduğu ve 2 saat içinde sodyum titanata dönüştüğü (Lu vd. 2009) göz önünde tutularak hidrotermal işlem sıcaklığı 130 °C olarak belirlenmiştir. XRD deseneri, P36-0, 36-0 ve A36-0 kodlu tozlarda farklı Na titanat yapılarının bulunduğunu işaret etmektedir. XRD analizlerinde kullanılan tozların miktarı hemen hemen aynı olmasına rağmen, P36-0 tozundaki fazlara ait piklerin şiddeti 36-0 ve A36-0 tozlarında görülen piklerin şiddetlerinden daha fazla olmuştur. Bu durum, P36-0 tozundaki kristalleşme miktarının diğer iki tozdaki kristal miktarından daha fazla olduğunu göstermektedir. P36-0 kodlu tozun sentezlenmesinde uygulanan hidrotermal süreç parametrelerinin 36-0 ve A36-0 tozlarına kıyasla daha fazla kristalleşme sağlamak bakımından daha iyi olduğunu ortaya koymuştur.

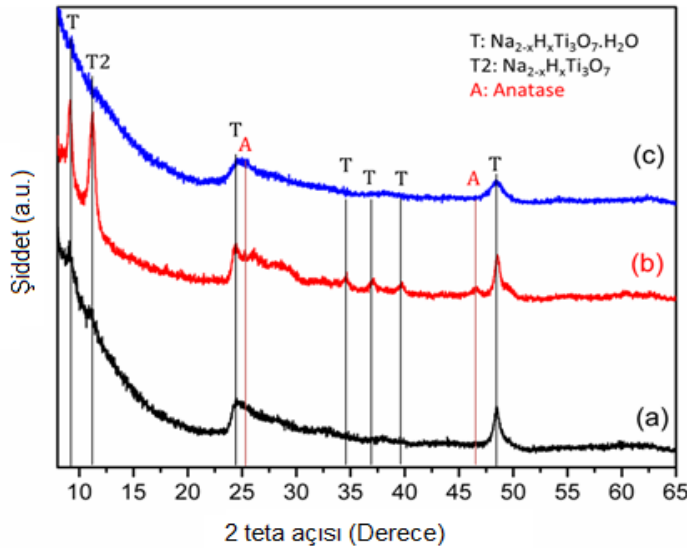


Şekil 12. (a) P36-0, (b) 36-0, ve (c) A36-0 kodlu tozların XRD desenleri.

Tüm tozlarda 9.1° 'de $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 2$, $n < 12$) formülünde tipik tabakalı titanatın 100 düzlemine ait olan pik tespit edilmiştir. Bavykin vd. (2006). Şekil 12 (a)'da görüldüğü gibi, P36-0 kodlu tozun XRD deseninde asidik yıkama yapılmadan Na ve/veya H titanat bileşiklerine ait birçok pik bulunmaktadır. XRD analizleri 36-0 kodlu tozun P36-0 kodlu tozla benzer fazlar içerdiğini ancak A36-0 kodlu tozun sadece $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ fazından oluştuğunu açığa çıkarmıştır. $2\theta = 16,5^\circ$ (101), 25° (110), $27,9^\circ$, 29° (003), $32,4^\circ$ (202), $33,9^\circ$, $38,1^\circ$ (013), 46° (104), $47,9^\circ$ (020), 53° , 58° ve 62° 'lerdeki diğer piklerin varlığı, tozlarda $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\text{NaH}_x\text{Ti}_{2-x/4}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ fazlarının bulunabileceğini işaret etmektedir. Bavykin vd. (2006). P36-0 kodlu tozda 9.1° 'deki pik yayvan hale gelmiştir. Anataz

veya rutil fazlarına ait XRD pikleri P36-0 ve A36-0 kodlu tozlarda tespit edilmemiştir. Bununla birlikte, (101) düzlemine ait çok küçük bir anataz piki 36-0 kodlu tozda 25,2°'de tespit edilmiştir. XRD analizi sentezlenen tozların yapısını kesin olarak doğrulayamasa bile, literatürde rapor edilen bazı çalışmalarla (Bavykin vd. 2006; Bavykin vd. 2010) uyumlu olarak sentezlenen tozlarda $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ kompleks titanatlarının oluştuğunu net bir şekilde ortaya koymuştur.

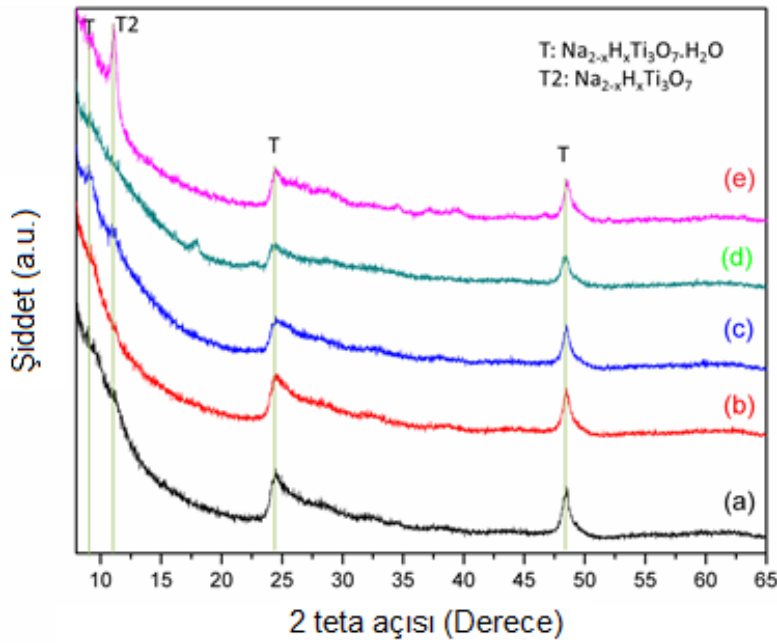
Hidrotermal sürecin ardından farklı prekürsörler kullanılarak elde edilen protonlanmış titanatların XRD desenleri Şekil 13'te görülmektedir. Bütün tozlar, değişen şiddetlerde $2\theta = 9,1^\circ$ açısında titanat tüp yapıya ait $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ piki vermiştir. Burada "X" değeri 0 olabilir. En yüksek pik şiddeti, Şekil 13(b)'de görüldüğü gibi 36-2 kodlu tozda belirlenmiştir. 36-2 kodlu tozda H titanat yapısının gelişimi, P36-2 kodlu toza kıyasla daha iyi olmuştur. $2\theta = 25^\circ$, $37,8^\circ$, $48,7^\circ$ ve 53° 'deki küçük pikler, anatazın 36-2 kodlu tozda mevcut olabileceğini işaret etmektedir. Diğer numuneler, $2\theta = 14,2^\circ$ 'de pik vermediğinden dolayı $\text{TiO}_2(\text{B})$ veya anataz fazının numunelerde mevcut olmadığı anlaşılmıştır.



Şekil 13. (a) P36-2, (b) 36-2, ve (c) A36-2 kodlu tozların XRD desenleri.

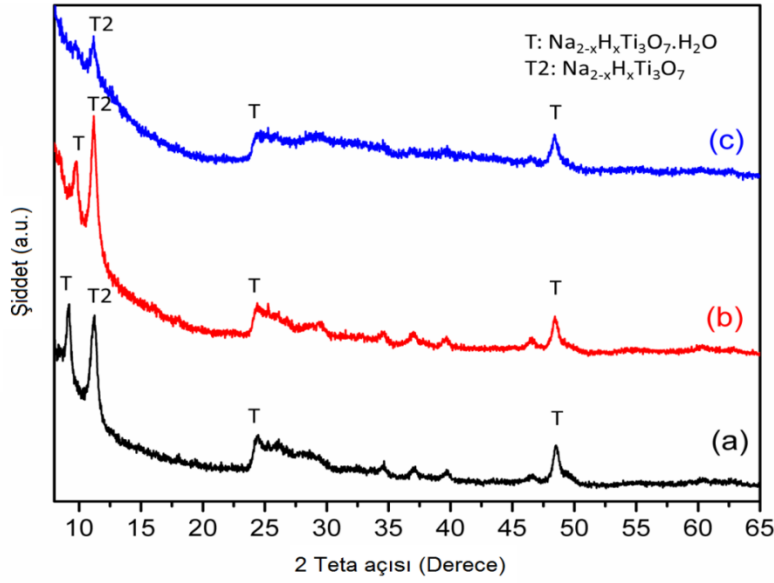
Bazı katalizörle sentezlenen tozların XRD desenlerin şiddet değerleri başlangıçta (düşük 2θ derecelerinde) oldukça yüksek olmuştur. Bu durumdan tozların içerdiği kristal miktarının düşük olduğu, içerisinde bol miktarda amorf, yani düzensiz faz (cam) bulunduğu anlamı çıkarılabilir. Aslında tozlar büyük oranda kristalleşmiştir. XRD analizlerinde amorf yapı deseninin görülmesi XRD analizi için kullanılan toz miktarının az olması nedeniyle tozun numune tutucusuna iyice sıkıştırılamamasından kaynaklanmıştır. Dolayısıyla cam altlıktan da kırınım alınmıştır. Bu da tozların büyük oranda amorf olduğu yanığına neden olmuştur.

Farklı hidrotermal bekleme sürelerinde sentezlenen P6-2, P12-2, P36-2, P48-2, ve P60-2 kodlu tozlarının XRD desenleri Şekil 14'te gösterilmiştir. Daha önce belirtildiği gibi, XRD sonuçları sentezlenen tozların yapısını kesin olarak teyit edemese de, bu çalışma hidrotermal bekleme süresinin fazların oluşumuna etkisini anlamak için gerçekleştirilmiştir. P6-2, P12-2, ve P48-2 kodlu tozlar $2\theta \leq 9,1^\circ$ 'da tanımlayıcı katmanlı titanat pikini göstermemiştir. Bununla birlikte, P48-2 tozun Şekil 14(d)'de görüldüğü üzere $9,1^\circ$ 'deki pik yerine daha düşük 2θ derecelerinde ($\sim 7^\circ$) 1D yapısının (101) düzleminden gelen piki vermiştir. (100) düzlemi yerine, (101) düzlemiyle 1D yapılarının oluşumu bildirilmiştir. Bavykin vd. (2006). Tozlarda TiO_2 (B), anataz ve rutil pikleri saptanmamıştır.



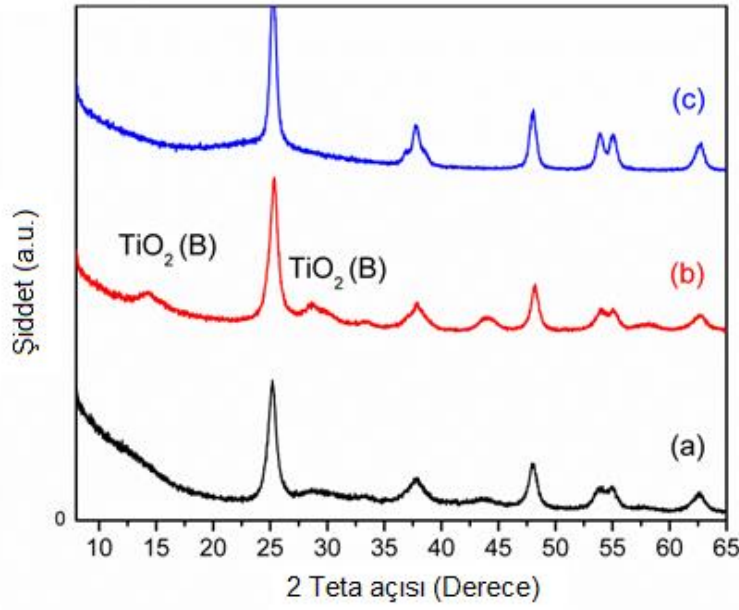
Şekil 14. (a) P6-2, (b) P12-2, (c) P36-2, (d) P48-2, (e) P60-2 kodlu tozların XRD desenleri.

Anataz prekürsör kullanılarak sentezlenen tozlardaki fazların gelişimine asit yıkama sayısının etkisi de incelenmiştir. Değişik sayıda asit yıkamalarına tabi tutulan tozların XRD desenleri Şekil 15'da gösterilmiştir. Şekil 15 (a)'da gösterildiği gibi, asidik yıkama yapılmadan Na ve H titanatlara ait pek çok pik tesbit edilmiştir. 0.1 M HCl ile yıkama yapıldıktan sonra, Şekil 15 (b), (c) ve (d)'de gösterildiği gibi yapıda yeni fazlar oluşmuştur. 36-2 kodlu tozda $9,1^\circ$ 'deki pikin yanında $11,2^\circ$ 'de yeni bir pik tesbit edilmiştir. Bu pikin $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ fazına ait olduğu belirlenmiştir. $9,1^\circ$ 'deki pik ayrıca 4 kez yıkandıktan sonra Şekil 15 (c)'de gösterildiği gibi azaldığı için kalan Na titanat ve/veya lif morfolojisine atfedilebilir. 48° 'deki pik, tabakalı titanatların (020) düzlemine ait bir pik olup, daha önce belirtildiği gibi yönlenmenin tüm tozlarda mevcut olduğunu işaret etmektedir.



Şekil 15. (a) 36-2, (b) 36-3, (c) 36-4 kodlu tozların XRD desenleri.

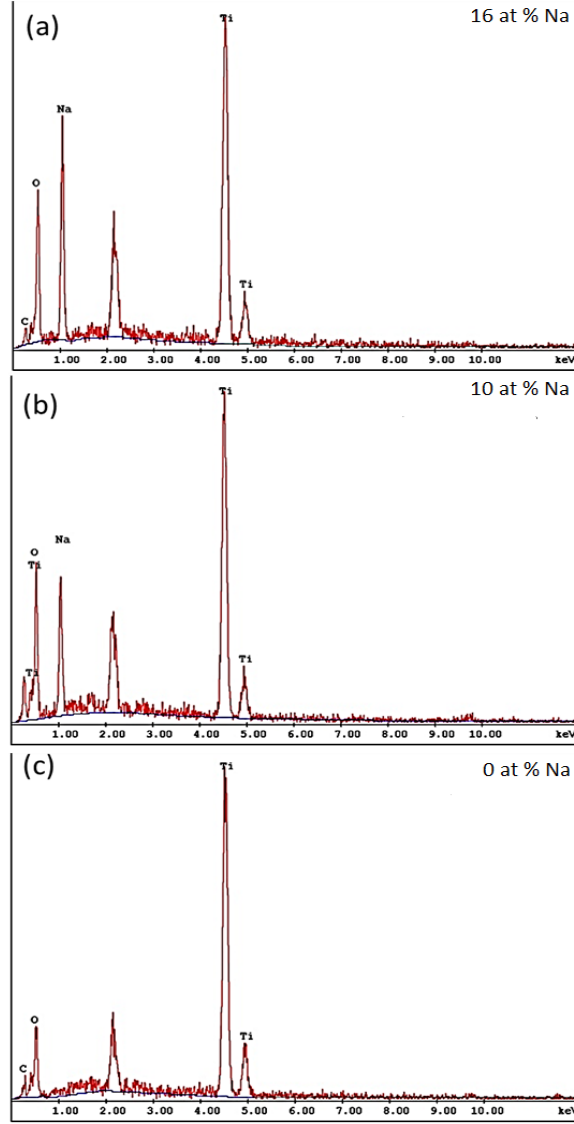
450 °C'de kalsine edilmiş tozların XRD desenleri Şekil 16'da gösterilmiştir. Titanatların kalsinasyona bağlı olarak faz gelişimi, hidrotermal sentez sırasında kullanılan prekürsörlerden etkilenmiştir. Kalsinasyon, başlangıçtaki titanat fazından Na tamamen çıkarıldığı zaman TiO₂ polimorfunun oluşmasına neden olmuştur. 450 °C'de yapılan kalsinasyonun ardından, 9,1°'de görülen tipik titanat piki yokolmuştur. Elde edilen bulgular, Na titanatın önce iyon değişimi yoluyla H titanatına, ardından 450 °C'de 1 saat süreyle kalsinasyon sırasında TiO₂'ye dönüştüğünü açıkça ortaya koymuştur. Kalsine edilen tozlarda 2θ= 25,1°, 38°, 48°, 53,9°, 55,2° ve 62,8°'de görülen pikler sırasıyla anataz TiO₂'nin (101), (004), (200), (105), (211) ve (204) düzlemlerine atfedilmiştir. Yine de, tozun yalnızca anataz fazı içerdiğinden emin olunmamalıdır. Zira TiO₂'nin anataza ilave olarak 2θ= 14,2°, 28,9°, 33,3° ve 44,1°'de görülen pikleri başka bir kararsız TiO₂(B) polimorfuna ait olabilir. 500 °C'nin altındaki sıcaklıklarda yapılan kalsinasyon TiO₂(B) fazının oluşmasıyla sonuçlanır. Bavykin vd. (2006). AC36-2 kodlu tozda 450 °C'de yapılan kalsinasyon sonucu anataz formasyonuna bağlı olarak herhangi bir TiO₂(B) fazına rastlanılmamıştır. Tozların hiçbirinde rutil fazı tespit edilmemiştir. Su moleküllerinin salıverilmesi sonucu ara katman mesafesinin kısılmasına bağlı olarak piklerin daha yüksek açılara kayması titanattan TiO₂ yapılarına dönüşümün bir kanıtıdır.



Şekil 16. 450 °C'de kalsine edilmiş (a) PC36-2, (b) C36-2, (c) AC36-2 kodlu tozların XRD desenleri.

4.1.2 EDS analizi

P36-0, P36-1 ve P36-2 kodlu tozların asidik yıkamaya tabii tutulmadan önce ve birkaç kez asidik yıkamadan sonra alınan EDS spektralleri Şekil 17'de gösterilmiştir. Asidik yıkama olmadan, yani hidrotermal sentez sonrasında toz Şekil 17(a)'da belirtildiği gibi büyük miktarda (% 16) Na içermiştir. Asitle ilk yıkamadan sonra tozun, Şekil 17(b)'de gösterilen EDS analizine göre % 10 Na içerdiği belirlenmiştir. Bununla birlikte iki kez asidik yıkamadan sonra, Şekil 17(c)'de görüldüğü gibi tozda Na tespit edilememiştir.



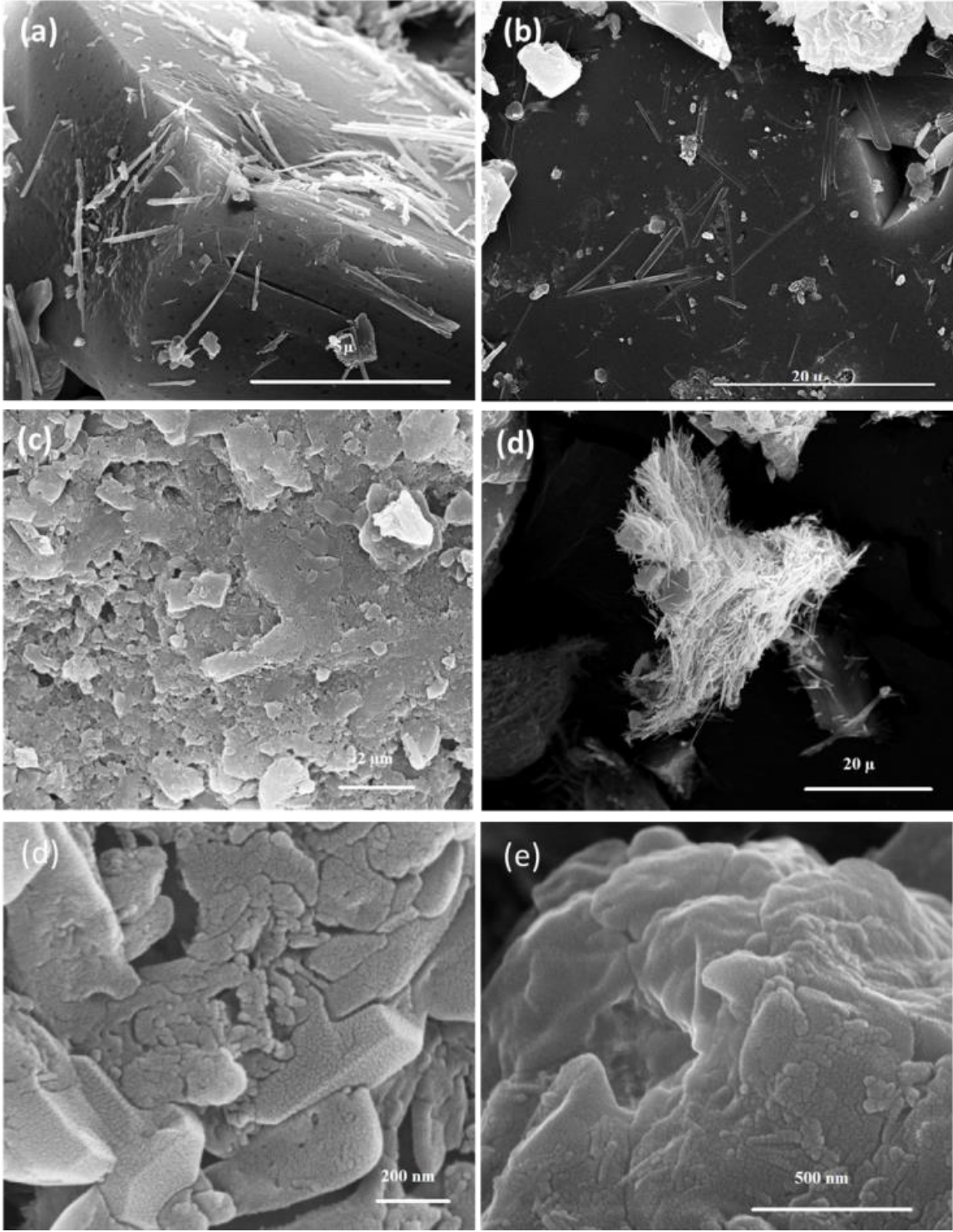
Şekil 17. (a) P36-0, (b) P36-1, (c) P36-2 kodlu tozların EDS spektralleri. Tozlardaki Na miktarı atomik yüzde (at %) olarak şeklin içinde sağ üst köşede belirtilmiştir.

4.1.3 SEM analizi

P12-0, P12-2, 12-2, 24-2, A24-2 ve A36-2 kodlu tozların temsili FESEM görüntüleri Şekil 18'de gösterilmiştir. Şekil 18(a)'da görüldüğü gibi, tıtanat nanoribinler daha önce birçok araştırmacı tarafından bildirildiği gibi büyük toprakların eksfoliyasyonu suretiyle oluşmuştur. (Bavykin vd. 2006; Zhou vd. 2010). Toz nötrale edildikten ve iki kez asidik yıkama yapıldıktan sonra yapı hala şerit formunu korumuştur. Levha benzeri yapı Şekil 18(b)'de görüldüğü gibi uzunlamasına eksende kavislenmiştir. Şekil 18(c), 12-2 kodlu tozun çözünmüş topraklardan oluşmuş eksfoliyasyon yapısını göstermektedir. Prekürsör olarak kullanılan anataz yapısının eksfolie edilmesi, P25 prekürsörüne kıyasla daha homojen bir yapıyı

oluşturmuştur. Yapının pul halinde olduğu görülmüştür. Görüntü asidik yıkama işleminden sonra alınmıştır. Hidrotermal sentez süresi 24 saate çıkarıldığında, belirli bir ekseninde pullar ayrılmış ve Şekil 18(d)'de görüldüğü gibi çok topaklaşmış iğne benzeri yapılar oluşmuştur. Eksfoliyasyon mekanizması iki farklı prekürsör için de geçerlidir. Bununla birlikte, Şekil 18(e) ve (f)'de görüldüğü gibi, A24-2 ve A36-2 kodlu tozları tabakalı formda değildir. Amorf topaklar, muhtemelen hidrotermal bekleme süresinin yetersiz olması sebebiyle tabakalı forma dönüşmemişlerdir. A36-2 tozu, 24-2 tozundaki forma çok benzer bir biçimde tabakalı hale gelmeye başlamıştır. Bavykin vd. 2010, 24-2 ve A36-2 kodlu tozlar için tarif edilen mekanizmaya çok benzeyen pul pul dökülme mekanizmasına sahip bir yapı oluşumunu önermiştir.

Morfolojik analizin sonuçları XRD kullanılarak yapılan kristal yapı analiz sonuçları ile uyumlu çıkmıştır. Morfoloji katmanlar halinde oluştuğunda, XRD deseninde 9-11°'lik pik görülmüştür. P25 tozunun rutil içeriği ve küçük partikülleri, levha benzeri eksfoliyeye neden olabilen tetragonal topakların gelişimine yol açmıştır. P25'in parçacık boyutu yaklaşık 25 nm'dir. Rutil ve anataz fazları birlikte içerir. 24-2 ve A36-2 kodlu tozlarda eksfoliyenin benzerliği, anataz zigzag oktahedral oryantasyonu ile açıklanabilir. Amorf prekürsör herhangi bir kristalografik düzlem göstermese de, 450 °C sıcaklıkta kalsinasyon anataz kristalitlerinin oluşumuna neden olmuştur. Tanelerin oktahedral oryantasyonu, anataz oluşumuna doğru bir eğilime oluşturmuştur. P25 tozu da büyük miktarda anataz içerir. Fakat, bu tozun rutil içeriği eksfoliye olan ve daha sonra şerit oluşturan tetragonal topakların gelişiminde önemli bir rol oynamıştır.

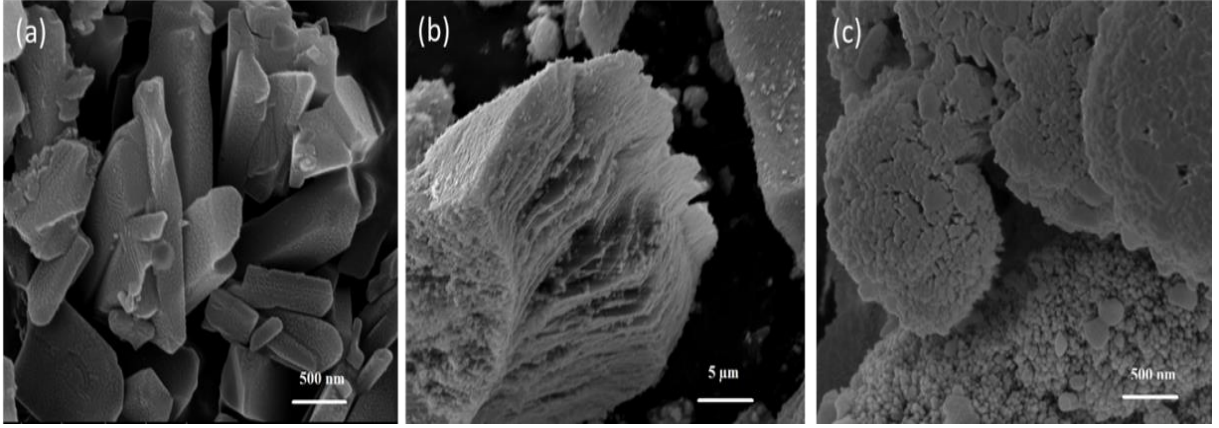


Şekil 18. (a) P12-0, (b) P12-2, (c) 12-2, (d) 24-2, (e) A24-2, ve (f) A36-2 kodlu tozların FESEM görüntüleri.

Şekil 19 farklı prekürsörler kullanılarak sentezlenen tozların FESEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 19(a), P6-2 tozunun FESEM görüntüsüdür. Şekilde görüldüğü gibi, NaOH çözeltisinde çözünmüş tetrahedronlar dört yüzlü tetragonal şekiller halinde gruplanmıştır. Hidrotermal sürenin daha da artırılmasıyla, bu topaklar Şekil 19(a)'da gösterildiği gibi nanoşeritlere eksfoliye olmuştur. Anatazın zikzak yapısı titanatların yapısına benzer olmakla birlikte rutilin yapısı titanatların yapısından oldukça farklıdır. Nano yapının dört köşeli topaklardan nanoşeritlere eksfoliyasyon yapmasının nedeni bu yapının rutil içermesi olabilir.

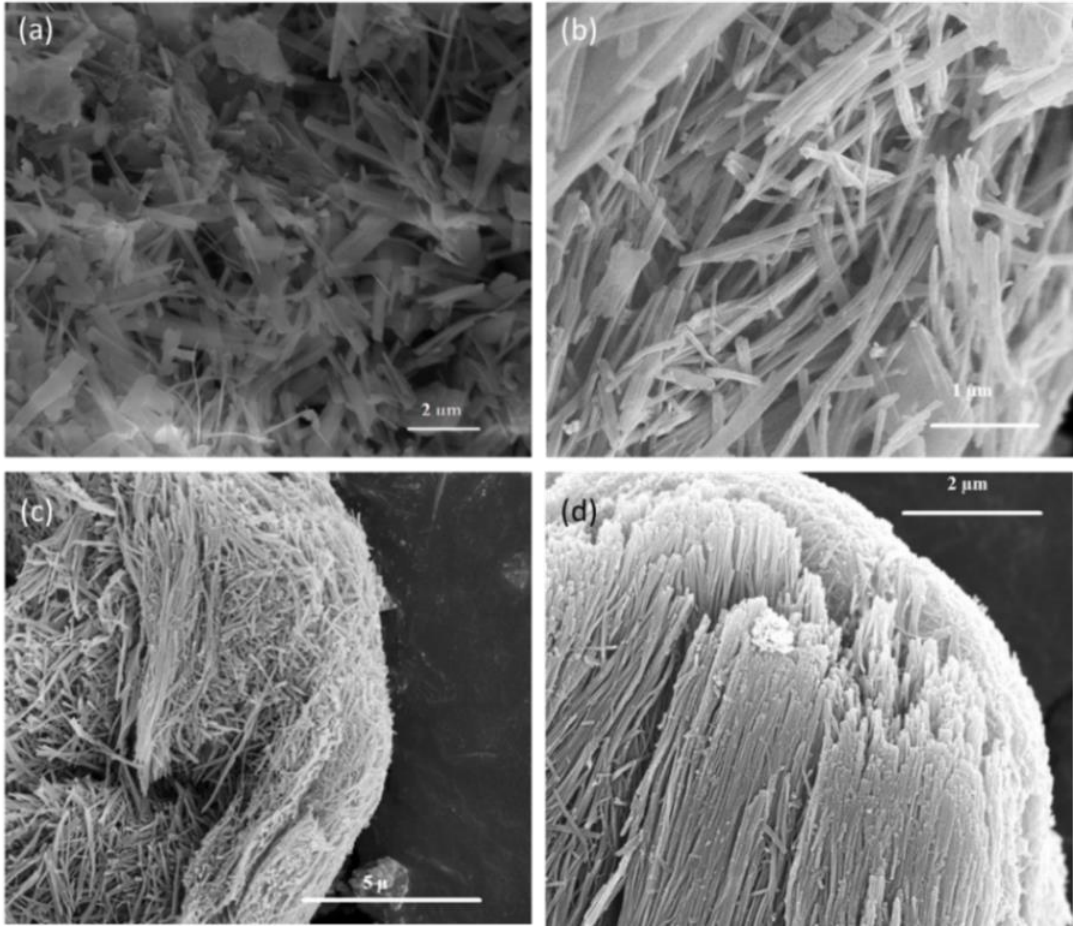
Başlangıç yapısındaki dört yüzlü topaklar içerisinde bulunan rutil fazı XRD analizinde tespit edilememiştir. Ancak tamamen anataz prekürsörle üretilmiş yapıların tabakalara ayrılmasının kristal yapının hali hazırda titanat yapısına benziyor oluşundan kaynaklanabilir. Rutil fazın da bulunduğu prekürsör kullanıldığında tabakaların ayrılmasına izin verilmemiştir. Bu sonuç, rutil yapının çözünme sonrasında tabakalı titanat yapının oluşumunu zorlaştırdığını göstermiştir. Çekirdeklendirici olarak titanat şeritlerin kullanılması, titanat yapısının ayrılmasına neden olarak ve Ti^{+4} iyonlarını kendine çekerek anataz oluşumunu kolaylaştırır. Bu surette asit yardımlı hidrotermal süreç koşullarında anatazdan yüzey transformasyonu ile rutil oluşumu daha kolay hale gelir. Böylece, anataz içeriği nanoribbon eksfoliasyonu için daha yararlı olabilir. Bavykin vd. (2006). Bu tozun küçük tane büyüklüğü muhtemelen daha yüksek yüzey enerjisine bağlı olarak daha güçlü bir çekicilik oluşturmuştur. Buyüzden, tabakalar topaklardan farklı biçimde eksfoliye olmuşlardır.

Şekil 19(b)'de de görüldüğü gibi 6 saatlik hidrotermal süreçten sonra tabakalar anataz prekürsör kullanılarak sentezlenen 6-2 tozunda kolaylıkla birbirinden ayrılmıştır. Anataz prekürsör, P25 tozu ile karşılaştırıldığında daha büyük partiküllere (200 nm) sahiptir. Anataz yapısı bütün yapıda tabakalar oluşturarak eksfoliye olmuştur. Katman oluşumu muhtemelen anataz zigzag yapısından kaynaklanmıştır. Anataz tozunun daha büyük partikülleri, daha düşük yüzey enerjisi ile daha zayıf bağlar oluşturmuştur ve böylece tabaka halinde eksfoliye olmuştur. A6-2 tozunun topakları Şekil 19(c)'de görüldüğü gibi bir sünger benzeri morfoloji oluşturmuştur. Bu morfoloji diğer prekürsörlerle sentezlenen tozların morfolojilerinden farklıdır. Amorf prekürsörün taneleri topaklaştırma eğiliminde olduğu görülmüştür. Bu topakların hidrotermal süreç sonrasında kısmen tabakalara ayrıldığı gözlemlenmiştir.



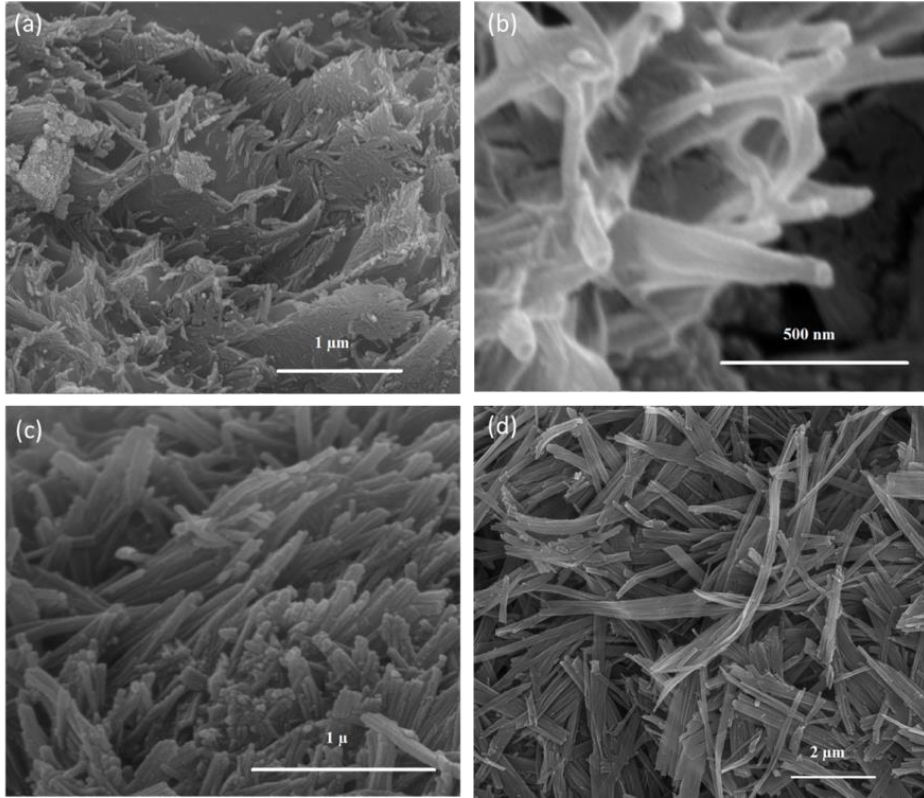
Şekil 19. (a) P6-2, (b) 6-2, ve (c) A6-2 kodlu tozların FESEM görüntüleri.

P12-2, P24-2, P36-2 ve CP36-2 kodlu tozların FESEM görüntüleri Şekil 20'da gösterilmiştir. 12 saatlik hidrotermal bekleme süresinden sonra, yapıda Şekil 20(a)'da görüldüğü gibi farklı nanoşeritlerin ve liflerin oluştuğu belirlenmiştir. 24 saatlik hidrotermal bekleme süresi, Şekil 20(b)'de görüldüğü gibi, boru şekilli yapı ve kapalı kenar lifi oluşturan yuvarlanmış levhalar ile sonuçlanmıştır. 36 saatlik hidrotermal bekleme süresinden sonra elde edilen tozda Şekil 20(c)'de görüldüğü gibi lifler ve şeritler oluşmuştur. Tek boyutlu yapıların uzunluğu birkaç mikrometre civarındadır. Bu yapıların düz ve/veya bükümlü biçimde oluştukları belirlenmiştir. P25 prekürsörü kullanılarak elde edilen tek boyutlu yapılar düzgün yapıların oluşmasına yol açmıştır. Şekil 20(d), iki kez asidik işleminden sonra kalsine edilmiş CP36-2 kodlu tozun görüntüsünü göstermektedir. Çok topaklı liflere rağmen yapının düz formu görüntüde açıkça görülmektedir. Nanotüp morfolojisi tespit edilmemiştir. CP36-2 tozunun XRD deseni açığa çıkardığı gibi lif morfolojisi üzerinde küçük kristalitlerin bulunduğu ve çok kristal yapısının oluştuğu açıkça görülmüştür.



Şekil 20. (a) P12-2, (b) P24-2, (c) P36-2, (d) CP36-2 kodlu tozların FESEM görüntüleri.

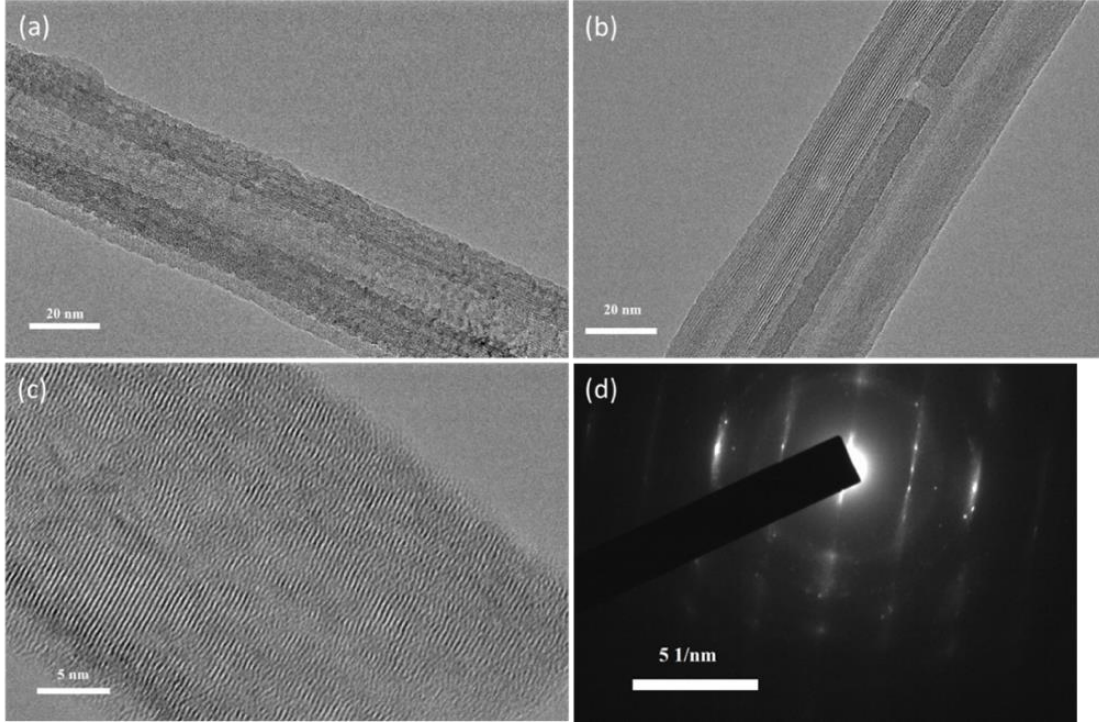
Şekil 21 12-2, 24-2, 36-2 ve C36-2 kodlu tozların FESEM görüntülerini göstermektedir. 12 saat hidrotermal sentez süresinden sonra 1D yapısı tabakaların kenarlarından sökülerek oluşmuştur. 24 saat sentezden sonra, 500 nm'den daha küçük uzunluklarda tübüler yapıların olduğu belirlenmiştir. Boru biçimli yapılar, muhtemelen Şekil 21 (b)'de gösterildiği gibi daha büyük ana tabakadan bağımsız olarak farklı bir yerde yerleşmemişlerdir. 36 saat sentezden sonra, morfolojide üçü bir yerde yerleşik 1D nanoyapıların olduğu belirlenmiştir. Şekil 21(c)'de gösterildiği gibi yapısal hizalama da düzenli değildi. Kalsinasyondan sonra, C36-2 kodlu tozda birkaç mikrometre uzunluğunda ince şerit benzeri yapılar görülmüştür. Yapı, CP36-2 kodlu tozda gözlemlenen yapıdan farklı oluşmuştur ve yapıda herhangi bir düzen tesbit edilmemiştir. Muhtemelen, daha uzun sentez sürelerinden sonra bu yapı, fiber morfolojisine daha yakın olan daha dar şeritler şeklinde oluşacaktır. 24-2 kodlu tozdan başka tozlarda burdaki gibi bir haddelenmiş yapı saptanmamıştır. İki prekürsör göz önüne alındığında, ortaya çıkan yapıların birbirine benzedikleri görülmüştür.



Şekil 21. (a) 12-2, (b) 24-2, (c) 36-2, (d) C36-2 kodlu tozların FESEM görüntüleri.

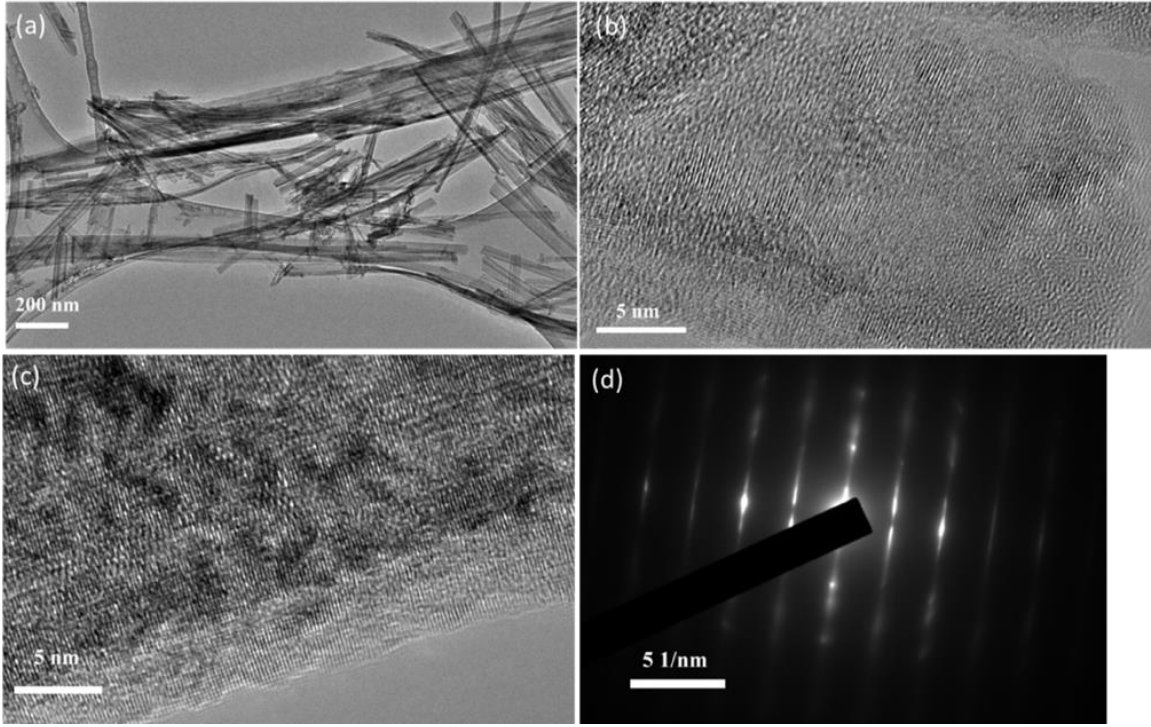
4.1.4 HRTEM analizi

Şekil 22 P36-0 kodlu tozun HRTEM görüntülerini ve SAED desenini göstermektedir. Şekil 22 (a)'da görüldüğü gibi, hidrotermal sentezden sonra başka bir işlem yapılmadan tübüler bir morfoloji oluşmuştur. Boru şeklindeki yapının iç çapı 25 nm idi ve dış çap 34,3 nm olarak ölçülmüştür. Tabakalar arası mesafe 0.84 nm olarak ölçülmüştür. Düzlemler, büyüme yönünü [010] ekseni olarak yapan tüplerin büyüme yönüne paralel olmuştur. Şekil 22 (c)'de görüldüğü gibi, birbirine dik düzlemler arasındaki ara mesafe, Na titanat fazının (020) düzlemine ait olan 1,89 nm olmuştur. Bu yapı tübüler bir yapı değildir. Muhtemelen bükülmeden eksfoliye olmuş bir tabakadır. Şekil 22 (d), P36-0'nın SAED desenini göstermektedir. Desende görüldüğü gibi, noktalar muhtemelen yığın arızasının varlığına bağlı olarak etrafa benzer bir çizgi şeklindeki yansımalara sahiptir. Ayrıca araştırmacılar, yapıya “süper yapı” adını veren bu tür yapıların kırınım verilerinin yansımalarını rapor etmişlerdir. Bellat vd. (2015).



Şekil 22. P36-0 kodlu tozun HRTEM görüntüleri (a) tüp görüntüsü, (b) boru şeklindeki yapının kafes kuşakları, (c) levha yapının kafes kuşakları, (d) Tüp ve levhadan alınan SAED deseni.

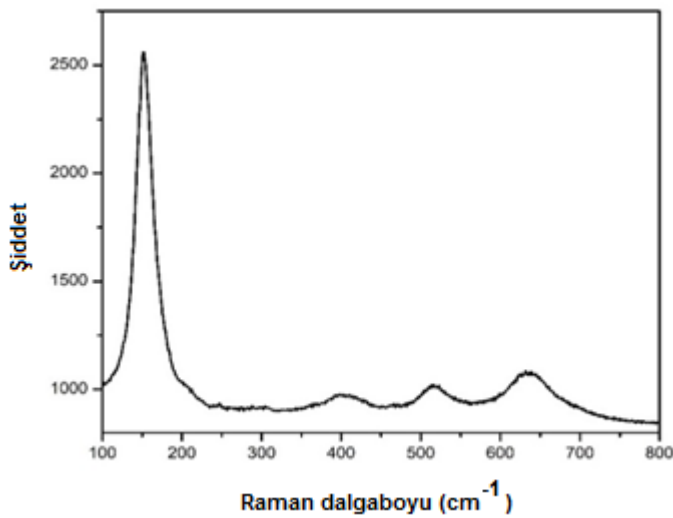
Şekil 23 tek boyutlu nanoyapıların HRTEM görüntülerini ve SAED desenini göstermektedir. Yapılardaki atomik düzlemleri temsil eden şeritler kristalliği işaret etmektedir. Şekil 23(a)'da görüldüğü gibi P36-2 kodlu toz farklı uzunluklarda nanolevhalar ve tübüler yapılardan oluşmuştur. Asit ile muameleye tabi tutulmamış tozla karşılaştırıldığında tüplerin yarıçapının azaldığı tespit edilmiştir. Yapılan analizde fiber morfolojisi saptanmamıştır. Bu farklı uzunluklardaki yapılar “düzenli eklenme (oriented attachment)” mekanizmasının işlediği anlamına gelmektedir. Şekil 23(b)'de şeritler arası mesafe XRD'deki (020) düzlemine ait düzlemler arası mesafeye (0,78 nm) denk gelmektedir. SAED desenlerinde üst üste binen ribonlar ve tek boyutlu morfolojik yapı ile yansımalar görülmüştür. Şekil 23(c) için de durum benzerdir. Tüp benzeri yapı görülmektedir. Kalsine edilmiş CP36-2 tozunda ise şeritler görülmektedir. Düzlemler arasındaki mesafe (3,52 nm) anataz yapının oluşumunu ortaya koymaktadır. Tüplerin çapı (6 ila 15 nm), asitle muamele edilmemiş numuneyle karşılaştırıldığında tabakaların ayrılması nedeniyle düşmüştür. Yapının ara katmanı, (020) düzleminin d aralığının daralmasını açıklayan 1,78 nm olarak ölçülmüştür. (200) düzlemleri arasındaki mesafe, büzülmenin olduğu anlamına gelen 0,79 nm'dir. Şekil 23(d) SAED analizini göstermektedir. Yansıyan spot görüntü, P36-0 kodlu tozda görülenlerle çok benzemektedir. Nokta sayısı, P36-0 kodlu tozda karşılaştırıldığında artmıştır bu da kristalleşme derecesiyle ilişkilendirilebilir.



Şekil 23. P36-2 kodlu tozun HRTEM görüntüleri (a) genel görüntü, (b) büyüme yönüne paralel kafes saçakları, (c) büyüme yönüne dik kafes saçakları, (d) SAED deseni.

4.1.5 Raman analizi

Şekil 24 CP36-2 kodlu kalsine edilmiş tozun oda sıcaklığında alınan raman spektrumunu göstermektedir. 530 cm^{-1} 'de anataza özgü pik kolaylıkla görülmektedir. TiO_2 (B) fazı Raman spektrumunda görülmemiştir.

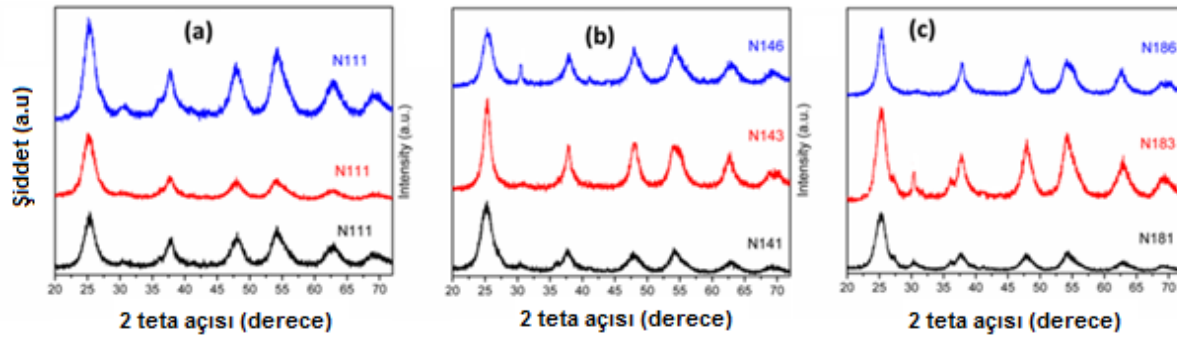


Şekil 24. CP36-2 kodlu tozun Raman spektrumu.

4.2 Asidik Katalizörle TiO₂ Tozu Sentezi

4.2.1 XRD analizi

Farklı asit molaritesi, sıcaklık ve süreler kullanılarak HNO₃ katalizör kullanılarak hidrotermal yöntemle sentezlenen tozların XRD desenleri Şekil 25-27'de gösterilmiştir. Tüm XRD analizleri $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$ arasında CuK α ışınımı ile yapılmıştır. Tozlarda anatazın (101), (004), (200), (105), (211) ve (204) düzlemlerine karşılık gelen sırasıyla $25,4^\circ$, $37,6^\circ$, 48° , 54° , 55° ve 63° 'de bulunan kırınım pikleri (JCPDS 12-1272); ve rutilin karakteristik (110), (101), (111), (211), (220) ve (002) düzlemlerine karşılık gelen sırasıyla $27,3^\circ$, 36° , $41,3^\circ$, $54,4^\circ$, $56,2^\circ$, ve $62,8^\circ$ 'de bulunan kırınım pikleri (JCPDS 21-1276) tespit edilmiştir. Elde edilen tozlarda brukitin (JCPDS: 29-1360) var olduğu XRD deseninde $30,8^\circ$ 'de görülen ve brukitin (121) düzleminden kırınımı suretiyle oluşan pikden kolaylıkla fark edilmiştir. XRD analizleri sonucu sentezlenen tozlarda tespit edilen fazlar ve bu fazların miktarlarıyla beraber kristalit boyutları Tablo 9'da verilmiştir.

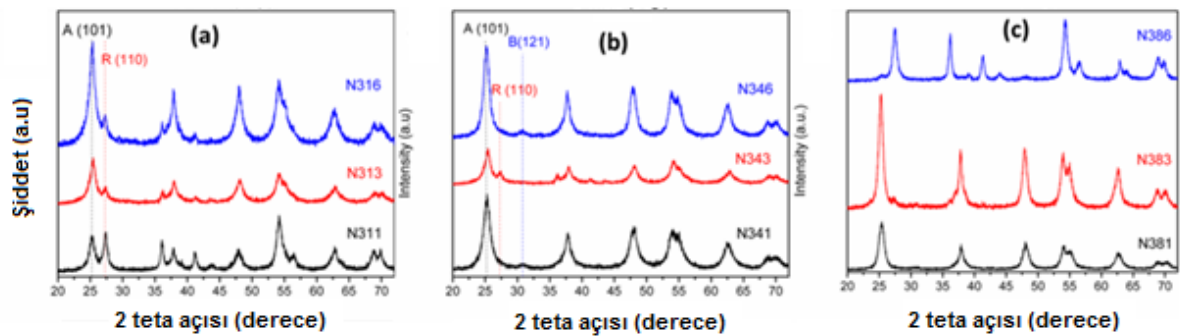


Şekil 25. 1 M asidik katalizör kullanılarak (a) 110 °C'de (b) 140 °C'de (c) 180 °C'de farklı sürelerde sentezlenen tozların XRD desenleri.

Şekil 25 (a)'da görüldüğü gibi 110 °C'de 1 M asit katalizörü kullanılarak yapılan tüm sentez sürelerinde baskın faz olarak anataz'ın oluştuğu tespit edilmiştir. Anataz fazının varlığı, $37,6^\circ$ ve 62° açılarındaki piklerden kolayca anlaşılmıştır. Brukit fazı $30,8^\circ$ 'deki pik ile anataza eşlik etmiştir. Sentez süresi 6 saate çıkarılınca, brukit miktarı artmış ve $27,4^\circ$ 'de rutil piki ortaya çıkmıştır. Şekil 25 (b)'de 140 °C'de 1 M asit katalizörü kullanılarak sentezlenen tozların XRD desenlerini gösterilmiştir. 1 saat sentezleme süresinde anataz fazıyla birlikte az miktarda brukit oluşumu saptanmıştır. Sentez süresinin 3 saate çıkarılması, anataz fazında ve kristalleşme miktarında artışa neden olmuştur. Artan kristallilik sonucunda (110) düzleminden yansıyan pikin FWHM değeri küçülmüştür. 6 saatlik sentezden sonra, yapıda brukit fazı gelişmiştir. Asidik çözeltideki anataz kristallerinin çözünmesi nedeniyle FWHM tekrar artmıştır. Şekil 25 (c), 180 °C'de 1 M asit katalizörü kullanılarak sentezlenen tozların XRD desenlerini göstermektedir. Yapıda 1 saat

sonra anataz, brukit ve eser miktarda rutil belirlenmiştir. Sentez süresinin 3 saate çıkarılmasından sonra, brukit miktarı artmıştır. Son olarak, 6 saatlik sentezin ardından, brukit fazı tekrar kaybolmuştur ve yapıda tek anataz fazı kalmıştır.

Şekil 26 (a)'da görüldüğü gibi anataz ve rutil fazlarını içeren toz 110 °C'de 3 M asit katalizörü kullanılarak 1 saatte sentezlenmiştir. Hesaplamalar, rutil miktarının Tablo 9'da belirtildiği gibi anatazdan daha fazla olduğunu ortaya koymuştur. Rutilin (211) düzlem pikinin şiddeti, (110) düzlem pikinin şiddetinden daha büyüktür. Artan sentez süresi, yapıda çok daha fazla anataz oluşumuna neden olmasına rağmen (211) rutil düzleminin piki hala (110) düzleminkinden daha büyüktür. Sentez süresi 6 saate çıkarılınca, anataz içeriği rutilden daha fazla artmıştır. XRD analizi için kullanılan toz miktarı her zaman aynı olduğundan, rutil piklerinin şiddetlerinin azalması, rutil fazının daha uzun sentez süreleriyle çözeltide çözülmesine atfedilmiştir. 3 M asit katalizörü kullanılarak 140 °C'de sentezlenen tozların XRD desenleri, Şekil 26 (b) 'de gösterilmiştir. 1 saat sentez sonrasında yapıda anataz ve brukit fazları oluşmuştur. sentez süresi 3 saate çıkarılınca brukit'in rutile dönüştüğü görülmüştür. Anatazin (101) düzlem pikinin şiddeti azalmıştır. Azalma muhtemelen anatazin çözünme etkisine bağlı olarak gelişmiştir. 6 saatlik sentezden sonra rutil faz kaybolmuş ve yapı anataz ve brukitten oluşmuştur. 3 M asit katalizörü kullanılarak sentezlenen tozlarda, anataz fazının rutil faza kıyasla çözünmeye daha yatkın olduğu belirlenmiştir. Brukit fazı, 140 °C'de 3 M asit katalizörü kullanıldığında da tespit edilmiştir. Sentez sıcaklığı 180 °C'ye çıkarıldığında, yapının ilk önce anataz ve brukitten, daha sonra anataz ve rutilden en sonunda da rutil ve anatazdan oluştuğu görülmüştür.

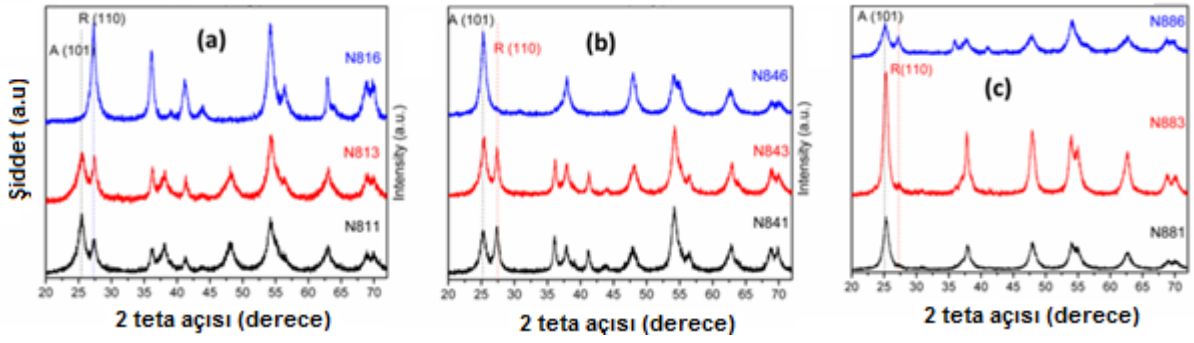


Şekil 26. 3 M asidik katalizör kullanılarak (a) 110 °C'de (b) 140 °C'de (c) 180 °C'de farklı sürelerde sentezlenen tozların XRD desenleri.

Tablo 9. Asit katalizör kullanılarak sentezlenen tozlarda bulunan fazların miktarları ve kristal boyutları.

Toz Kodu	Faz miktarı (ağ. %)			Kristal boyutu (nm)		
	Anataz	Rutil	Brukit	Anataz	Rutil	Brukit
N800	NC*	-	-	NC	-	
N111	89	8	3	6,23	NC	NC
N113	88	9	3	6,45	NC	NC
N116	86	8	6	7,34	NC	NC
N141	89	7	5	5,78	NC	NC
N143	>99	-	-	6,61	-	-
N146	64	5	31	4,54	NC	NC
N181	85	8	7	4,65	NC	NC
N183	63	5	32	5,48	NC	NC
N186	>99	-	-	7,02	NC	NC
N311	45	55	-	6,71	7,35	-
N313	80	20	-	6,83	7,15	-
N316	77	23	-	8,17	9,03	-
N341	93	4	3	6,78	NC	NC
N343	73	27	-	7,03	7,10	-
N346	87	-	13	7,54	-	NC
N381	>99	-	-	8,65	-	-
N383	>99	-	-	9,07	-	-
N386	7	93	-	NC	9,27	-
N811	56	44	-	4,09	7,03	-
N813	44	56	-	4,12	7,89	-
N816	-	>99		-	8,57	-
N841	50	50	-	7,07	8,33	-
N843	55	45	-	7,32	9,81	-
N846	>99	-	-	8,25	-	-
N881	91	7	6	8,45	NC	NC
N883	76	24	-	9,50	10,46	-
N886	59	41		6,23	8,32	-
HN843	-	>99	-	-	10,17	-

NC: Az miktarda kristallik ve/veya piklerin örtüşmesi nedeniyle hesaplanamamıştır.



Şekil 27. 8 M asidik katalizör kullanılarak (a) 110 °C'de (b) 140 °C'de (c) 180 °C'de farklı sürelerde sentezlenen tozların XRD desenleri.

Asit molaritesi 8 M'ye çıkarıldığında, 1 saat 110 °C'de sentez anataz ve rutil oluşumu ile sonuçlanmıştır. Yapıda oryantasyon olduğunda fark edilmiştir. Sentez süresini 3 saate çıkarmak, oryantasyonu arttırmıştır ve yapı içinde daha fazla rutil oluşumu ile sonuçlanmıştır. Sentez süresinin 6 saate çıkarılması sadece rutil oluşumu ile sonuçlanmıştır. Rutil fazın (111) ve (101) düzlemlerindeki piklerinin şiddetleri artan hidrotermal sentez süresiyle artmıştır. Sentez sıcaklığı 140 °C'ye çıkarıldığında, 1 saatte yapının anataz ve rutilden oluştuğu görülmüştür. Yapıda oryantasyonun olduğu tespit edilmiştir. Rutil içeriği, hidrotermal bekleme süresi 3 saate çıkarılınca artmıştır. Sürenin daha da artması, asit katalizör ile yapıda rutilin çözünmesiyle birlikte az miktarda brukit ve anataz oluşumuna neden olmuştur. 180 °C'de 8 M asit katalizörü ile sentezlenen tozların XRD desenleri, Şekil 27 (c)'de gösterilmiştir. 1 saatlik sentez, anataz, rutil ve brukit fazlarının oluşumuyla sonuçlanmıştır. Rutil ve brukit miktarı, anataz fazı ile kıyaslandığında oldukça düşüktür. Yapıda bir oryantasyon kaydedilmemiştir. Sentez süresi 3 saate çıkarılınca, anataz ve rutil piklerinin şiddetleri artmıştır. Brukit fazı tespit edilememiştir. Zamanın daha da artması, anataz pik şiddetlerinin azalmasına ve rutil miktarındaki artışa neden olmuştur. Bu bulgu, anataz fazının da HNO₃ katalizör etkisi ile 180 °C'de çözüldüğünü kanıtlamıştır.

Asit molaritesi 8 M'ye çıkarıldığında, 1 saat 110 °C'de sentez anataz ve rutil oluşumu ile sonuçlanmıştır. Yapıda oryantasyon olduğunda fark edilmiştir. Sentez süresini 3 saate çıkarmak, oryantasyonu arttırmıştır ve yapı içinde daha fazla rutil oluşumu ile sonuçlanmıştır. Sentez süresinin 6 saate çıkarılması sadece rutil oluşumu ile sonuçlanmıştır. Rutil fazın (111) ve (101) düzlemlerindeki piklerinin şiddetleri artan hidrotermal sentez süresiyle artmıştır. Sentez sıcaklığı 140 °C'ye çıkarıldığında, 1 saatte yapının anataz ve rutilden oluştuğu görülmüştür. Yapıda oryantasyonun olduğu tespit edilmiştir. Rutil içeriği, hidrotermal bekleme süresi 3 saate çıkarılınca artmıştır. Sürenin

daha da artması, asit katalizör ile yapıda rutilin çözünmesiyle birlikte az miktarda brukit ve anataz oluşumuna neden olmuştur. 180 °C'de 8 M asit katalizörü ile sentezlenen tozların XRD desenleri, Şekil 27 (c)'de gösterilmiştir. 1 saatlik sentez, anataz, rutil ve brukit fazlarının oluşumuyla sonuçlanmıştır. Rutil ve brukit miktarı, anataz fazı ile kıyaslandığında oldukça düşüktür. Yapıda bir oryantasyon kaydedilmemiştir. Sentez süresi 3 saate çıkarılınca, anataz ve rutil piklerinin şiddetleri artmıştır. Brukit fazı tespit edilememiştir. Zamanın daha da artması, anataz pik şiddetlerinin azalmasına ve rutil miktarındaki artışa neden olmuştur. Bu bulgu, anataz fazının da HNO₃ katalizör etkisi ile 180 °C'de çözöldüğünü kanıtlamıştır.

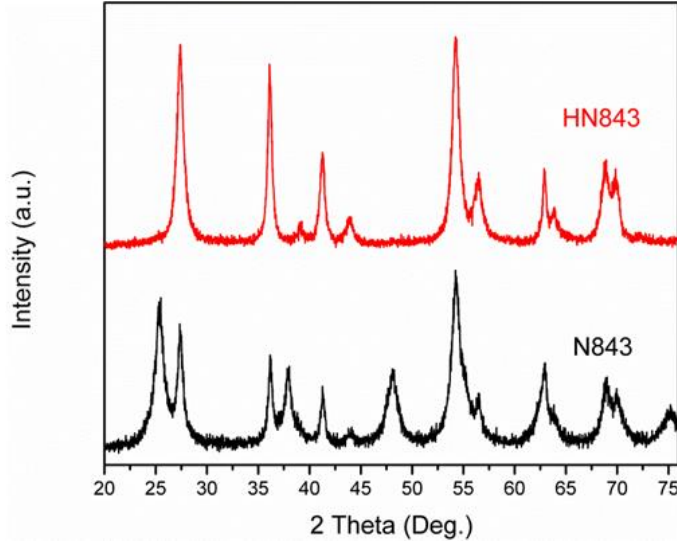
Düşük HNO₃ konsantrasyonları 110 °C'de rutil kristallerden ziyade anataz ve brukit kristallerinin gelişimine neden olmuştur. Bu çalışmada, herhangi bir sentezden sonra sadece brukitten oluşan bir toz elde edilmemiştir. Ancak, belirli bir sıcaklıkta, brukit faz miktarı zamanla artmıştır. Güçlü asit konsantrasyonlarının yapıda rutil oluşumunu teşvik ettiği belirlenmiştir. Güçlü asit konsantrasyonları ve yüksek sıcaklıklar Ti-O-Ti köprülerinin protonasyonunu destekler ve sonuçta rutile yol açan çözünme-çökelme reaksiyonlarını aktive eder. Pour vd. (2013).

XRD analizlerinden hidrotermal reaksiyonların tozlardaki kristalleşmeyi 110 °C kadar düşük sıcaklıklarda mümkün kıldığı ve anatazdan rutil faza faz dönüşümünü sağladığı açıkça görölmüştür. Hidrotermal işleme, amorf faz, anataz ve rutil yapıları dönüşmüştür. Reaktör içindeki yüksek basınç, kristalitlerin faz dönüşümlerini teşvik etmiş ve böylece kristalliği arttırmıştır. N800 kodlu tozun aksine N813 ve N843 kodlu tozlarda rutil fazın varlığı, hidrotermal işlemin rutil kristalitlerin oluşumunu ve büyümesini desteklediğini ortaya koymuştur. Sentez sıcaklığının daha da artırılmas, yapıda anataz ve rutil fazların bir karışımının varlığına neden olmuştur.

Hesaplamalar N843 kodlu tozun yapısında neredeyse eşit miktarlarda anataz ve rutil fazlarının bulunduğunu ortaya çıkarmıştır. Asit molaritesi ve süre sabit tutulup hidrotermal sıcaklığı 180 °C'ye çıkarıldığında, yüzey enerjisini arttıran bu sıcaklıkta daha küçük partikül büyüklüğüne bağlı olarak anataz fazı miktarı artmıştır. Ayrıca, 140 °C'de 8 M asit konsantrasyonu kullanılarak 1 saat hidrotermal sentez ile anataz ve rutil fazların bir karışımı elde edilirken, aynı asit konsantrasyonu ve sıcaklığında 6 saat hidrotermal sentezden sonra güçlü asidik durumun etkisiyle çözeltideki rutilin çözünmesi ve anatazın yeniden kristalleştirilmesi nedeniyle sadece anataz anataz fazı elde edilmiştir.

H-titanat nanoşeritleri indüklenerek sentezlenen HN843 kodlu tozda, Şekil 27 (b)'deki XRD deseninde göröldüğü gibi sadece rutil fazı tespit edilmişti. Hidrotermal olarak sentezlenmiş nanoşeritlerin XRD deseni Şekil 28'de gösterilmiş olup, 9,4°, 24,5°, 28,5°, 33,5°, 48,5°, ve

62° de belirlenen piklerin ortorombik $H_2Ti_2O_5 \cdot H_2O$ (JCPDS Kart No. 47-0124)'ün (200), (110), (310), (301), (020) ve (002) düzlemlerinin karakteristik piklerine karşılık geldiği belirlenmiştir. Protonlanmış titanatlar, hidrotermal süreç esnasında tamamen rutil faza dönüştüğü için XRD analizinde hiçbir titanat tespit edilememiştir.



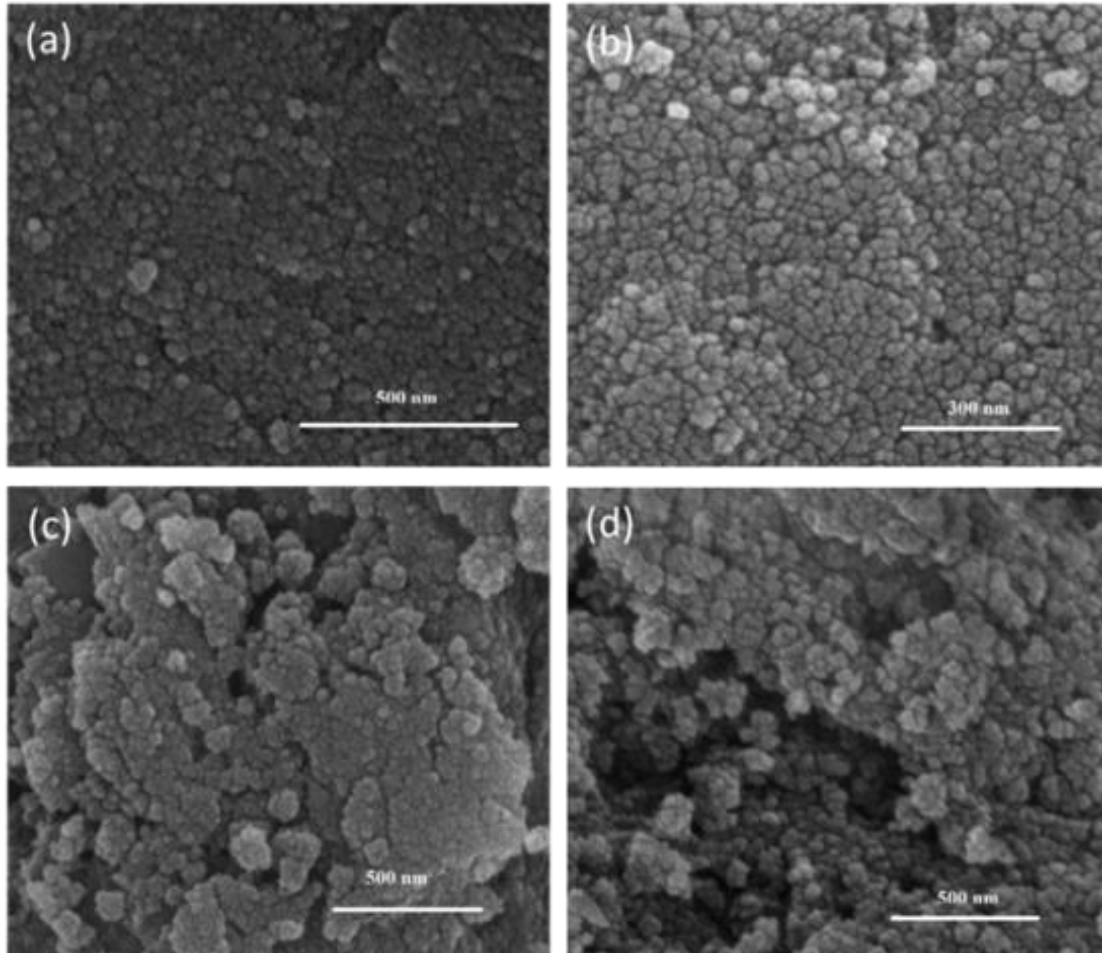
Şekil 28. N843 ve HN843 kodlu tozların XRD desenleri.

Hidrotermal olarak sentezlenen tozların Tablo 8'de sunulan kristal boyutları incelendiğinde, en küçük kristal boyutunun (4,12 nm) N813 kodlu tozda bulunan anataz kristallerine ait olduğu görülmüştür. En büyük kristal boyutu (10,46 nm) HN843 kodlu tozdaki rutil kristaller için ölçülmüştür. Aynı tozda, anataz kristalleri, rutil kristallerden daha küçük kristal boyutuna sahiptir. Rutil ve anatazın kristal boyutları arasındaki çok küçük fark, anataz ve rutil fazların aynı kristal üzerinde kristalleştiğini işaret etmektedir. Sonuç olarak, asit konsantrasyonu, hidrotermal sentez sıcaklığı ve süresi arttıkça oluşan kristal büyüklüğü artmıştır.

4.2.2 SEM analizi

1M asit katalizörü kullanılarak farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde sentezlenen tozların FESEM görüntüleri Şekil 29'da gösterilmiştir. Görüntülerden bütün tozların neredeyse küresel nano yapılardan oluştuğu anlaşılmaktadır. Tozların büyüklükleri hemen hemen aynı olup, brukit fazın oluşumunun morfolojide herhangi bir farklılık oluşturup oluşturmadığı FESEM analizi ile tespit edilememiştir. Şekil 29(a)'da açıkça görüldüğü gibi, muhtemelen sentezin erken safhalarında kristalleşmiş ve zaman geçtikçe büyümüş olan bazı büyük parçacıklar vardır. Bu daha büyük parçacıklar brukit fazı olabilir ve bu tozlar için çözünme tamamlanmamış olabilir. Şekil 29(b)'de, muhtemelen anataz faz hakimiyetine bağlı olarak

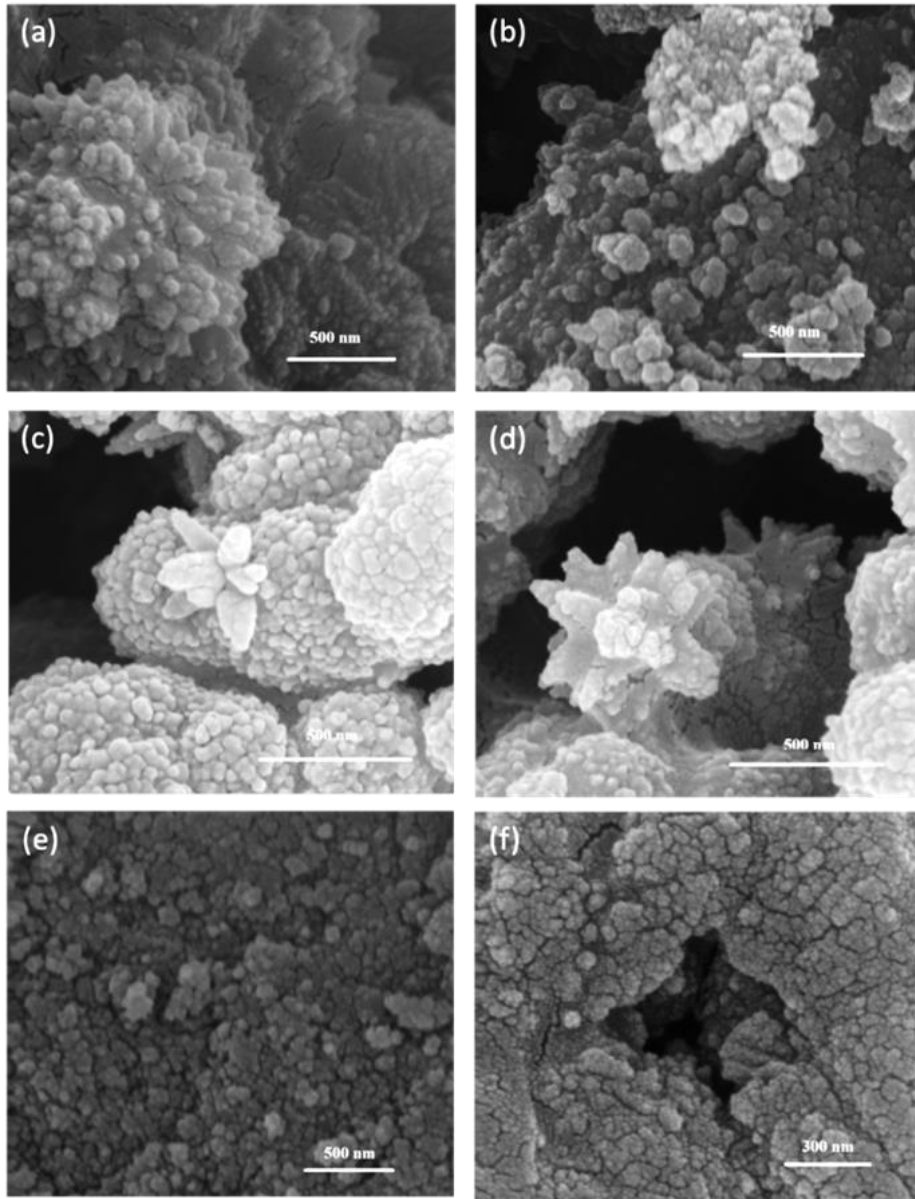
yapıda biraz daha küçük parçacıklar gözlenmiştir. Parçacık büyüklüğü dağılımı neredeyse homojendir. Şekil 29(c), 140 °C'de 6 saat sürede sentezlenen tozların FESEM görüntüsünü göstermektedir. Yapıda oldukça küçük parçacıklar fark edilmiştir. Bu tozlar, muhtemelen daha uzun süre var olmaları nedeniyle oldukça topaklanmıştır. Şekil 29(d)'de görülen N181 tozunun FESEM görüntüsü, nano partiküllerin oluştuğunu göstermektedir. Bu partiküller sentezlenen tüm yapılar arasındaki en küçük nano yapılardır. Topaklaşma oluşmasına rağmen, topaklaşma N146 tozunda gözlemlenenenden daha fazla değildir. Partiküllerin çözünmesi ve yeniden kristalleşmesi nedeniyle bu tozlarda brukit fazı tespit edilmemiştir.



Şekil 29. 1 M asit katalizör kullanarak farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde sentezlenen tozların FESEM görüntüleri (a) 110 °C 3 saat, (b) 140 °C 3 saat, (c) 140 °C 6 saat, (d) 180 °C 1 saat.

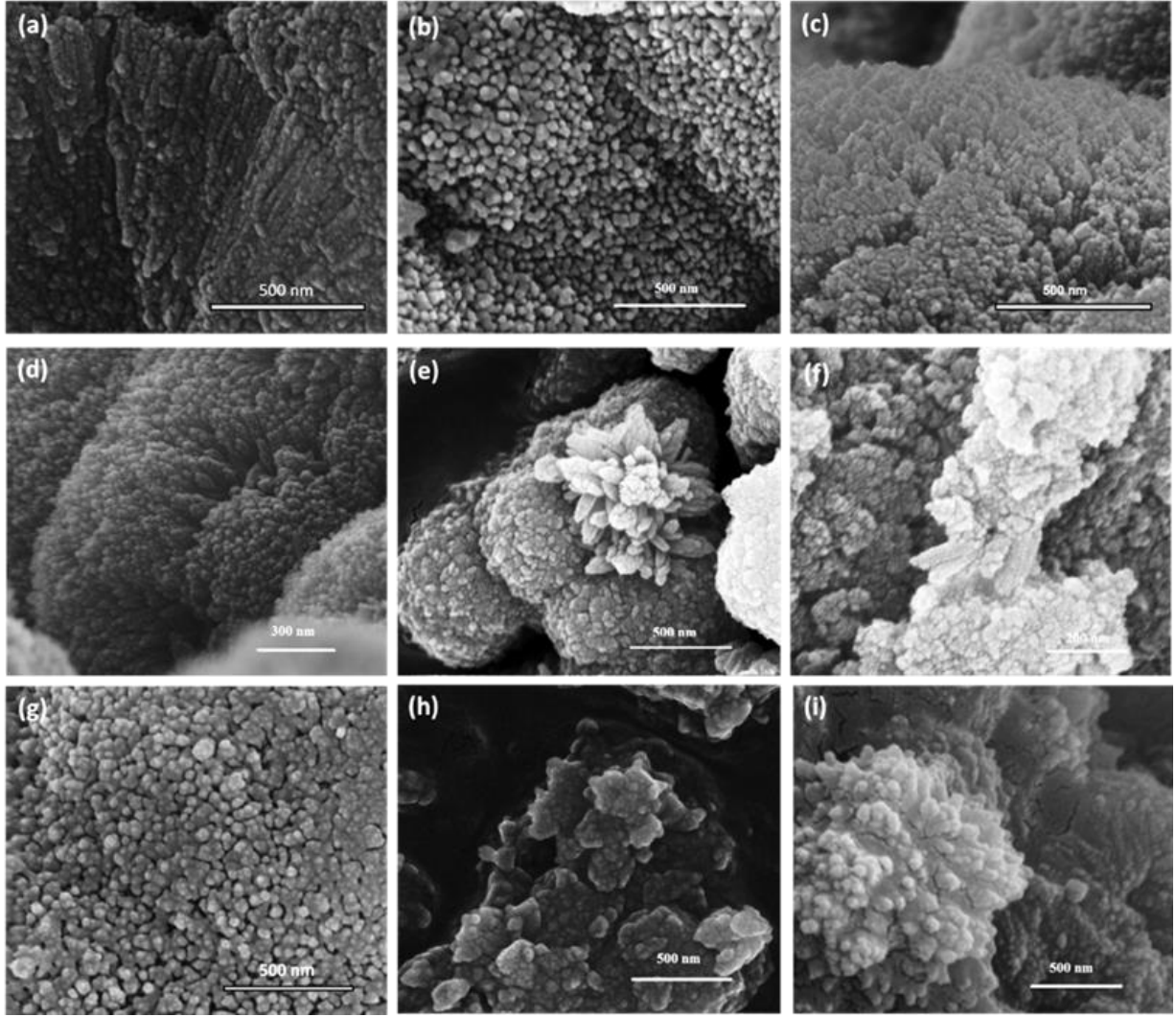
3M asit katalizörü kullanılarak farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde sentezlenen tozların FESEM görüntüleri Şekil 30'da gösterilmiştir. Yönlendirilmiş parçacıklar, Şekil 30(a)'da gösterildiği gibi elipsoit şeklinde topaklanmıştır. Katalizörün etkisiyle, Şekil 30(b)'de gösterildiği gibi 6 saat sonra büyüyen yapıda yeni parçacıklar oluşmuştur. 1D yapısı

140 °C'de gelişti. şekil 30(c) 'de gösterilen bu yeni gelişen 1D yapısı, asit katalizörünün etkisiyle de 1D'de büyüyen topaklar elipsoid şeklinde büyümüştür. 6 saatlik sentezden sonra, şekil 30(d)'de görüldüğü gibi, 1D ayırık yapılar daha da çözünerek daha büyük topaklar oluşturmuştur. 180 °C'de toz sentezi yaklaşık 40 nm'lik bir byklğe sahip neredeyse küresel parçacıklarla sonuçlanmıştır. Bakınız şekil 30(e). Partiküller herhangi bir özel şekli olmaksızın 200 nm'lik çapta topaklar oluşturmuştur. Srenin 180 °C'de 6 saate çıkarılması şekil 30(f)'de görüldüğü gibi, bazı küçük nanoparçacıklara sahip yönlendirilmiş elipsoid topaklanmaların oluşumuna neden olmuştur.



şekil 30. 3 M asit katalizör kullanılarak farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde sentezlenen tozların FESEM görüntüleri (a) 110 °C 1 saat, (b) 110 °C for 6 saat, (c) 140 °C 3 saat, (d) 140 °C for 6 saat, (e) 180 °C 3 saat, ve (f) 180 °C 6 saat.

3M asit katalizörü kullanılarak farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde sentezlenen tozların FESEM görüntüleri Şekil 31'de gösterilmiştir. N811 kodlu tozun morfolojisi, Şekil 31(a), muhtemelen asit katalizörünün seçici olarak ekstraksiyonuna bağlı olarak 1D yönlü küçük partiküllerden oluşmuştur. Şekil 31(b), dizinin iç tarafı boyunca yönlendirilmiş partiküllerden oluşan oldukça gözenekli dizilere sahip olan N813 kodlu tozun morfolojisini göstermektedir. Toz anataz ve rutil karışımından oluşmuş olsa da, bu tozda morfolojik bir farklılık gözlenmemiştir. Şekil 31(c), tamamen rutil yapıdaki N116 kodlu tozun morfolojisini göstermektedir. Yönlendirilmiş taneler FESEM görüntüsünde kolaylıkla görülmektedir. Çubuk benzeri yapı birbirine dokunan diziler halinde durmakta ve birbirinden ayrılmamaktadır. Asit katalizörünün çözündürücü etkisi, çubuk kenarlarının birbirine değdiği yerleri çözmüştür. Şekil 31(d), anataz ve rutil karışımından oluşan N841 kodlu tozun morfolojisini göstermektedir. Yönlendirilmiş tanelerle birlikte çubuk benzeri yapıların kenarları bu tozda daha açıkça görülmüştür. Şekil 31(e), yine anataz ve rutil karışımından oluşan N843 kodlu tozun morfolojisini göstermektedir. Bu tozda, elipsoid topaklar arasında egzotik lotus benzeri bir yapının geliştiği tespit edilmiştir. Anataz fazın hakimiyeti, bu tür elipsoid partiküllerinin anataz kristal yapısında olma ihtimalini arttırmaktadır. Dolayısıyla lotus benzeri yapı, rutil yüzünden oluşmuş olabilir. Daha önce de belirtildiği gibi rutil kristallerde oryantasyon Şekil 31(h)'deki yapının XRD deseninde gözlemlenmiştir. 140 °C'de kuvvetli nitrik asit ile yapılmış hidrotermal sentez 1D yönelimli taneler ile sonuçlanmıştır. Bununla birlikte, rutil, nitrik asit ortamında çok kararsızdır ve büyümek yerine kolayca çözünmeyi tercih eder. Dolayısıyla çözeltide düşük yüzey enerji gereksinimi nedeniyle anataz oluşmuştur. Rutil oluşumu anataza eşlik etmiştir. Şekil 31(e)'de, N843 kodlu tozun FESEM görüntüsü, lotus çiçek yapısında oluşan elipsoit topaklarını göstermektedir. 140 °C'de 6 saat sentezden sonra yönlendirilmiş tüm partiküller kaybolmuştur ve Şekil 31(f)'de görüldüğü gibi küçük anataz partikülleri oluşmuştur. Bu gözlem, nitrik asitli ortamda rutil çözünmesini kanıtlamaktadır. 180 °C'deki sentez, Şekil 17(g)'de görüldüğü gibi nanopartiküllerin oluşmasını sağlamıştır. Bu nanopartiküller anataz yapıdadır ve rutile dönüşmemiştir. Şekil 31(h)'de gösterildiği gibi 3 saat sonra yönlendirme gerçekleşmemiştir. 6 saat sentezden sonra nanopartiküller yönlenmeye başlamıştır. Bununla birlikte, 180 °C rutilin bulunması için çok uygun değildir ve Şekil 31(i)'de görüldüğü gibi kristallik miktarı önemli ölçüde azalmıştır.

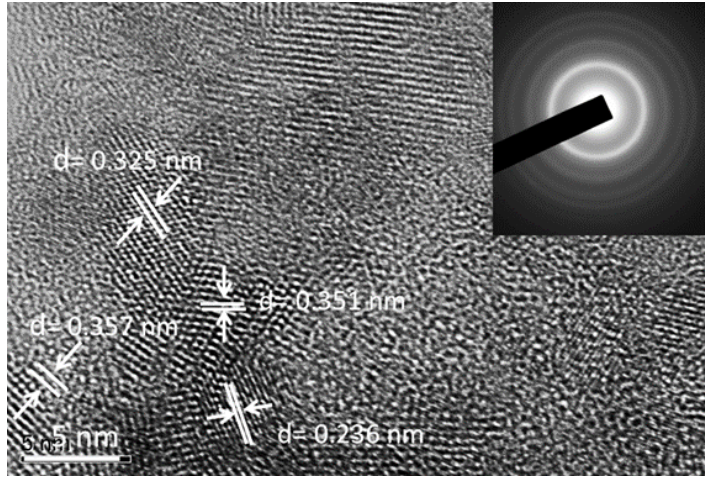


Şekil 31. (a) N811, (b) N813, (c) N816, (d) N841, (e) N843, (f) N846, (g) N881, (h) N883, ve (i) N886 kodlu tozlarının FESEM görüntüleri.

4.2.3 HRTEM analizi

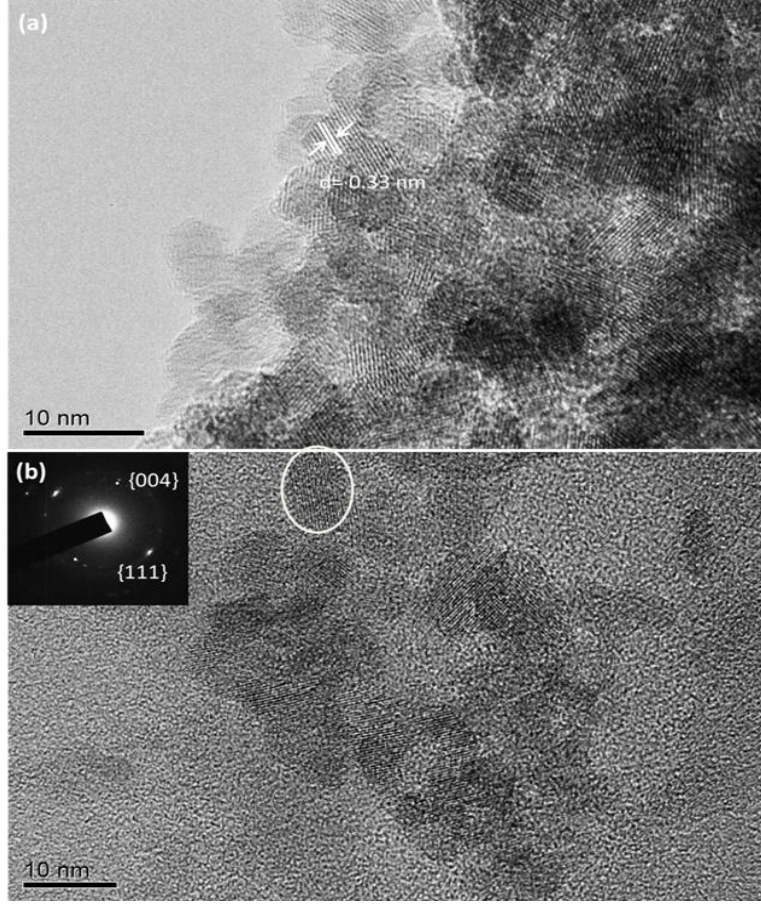
Tozların kristallliği ve içerdiği fazlar SAED ve HRTEM analizleriyle de teyit edilmiştir. HRTEM analizi, N116, N386, N843 ve HN843 kodlu tozlara yapılmıştır. Tozlar sırasıyla anataz-rutil-brukit, rutil, anatase-rutil ve rutil fazlarından oluşmaktadır ve sırasıyla nanoküre benzeri, nano-elipsoid benzeri, nano-elipsoid/nano-çiçek ve nano-çiçek görünümlü morfolojilere sahiptir. N116 kodlu tozun HRTEM görüntüsü, Şekil 32'de görüldüğü üzere, üç farklı fazın kafes saçaklarını göstermektedir. Görüntü, muhtemelen asitle çözünme etkisi ile ortaya çıkan, anataz (004) düzlemlerine ait saçaklı anataz fazının egemenliğini ortaya koymaktadır. Bu bölgede rutil (110) düzlemleri de tespit edilmiştir. Görüntü bölgesinde düzgün olmayan bazı saçaklar da bulunmaktadır. Bu saçakların kafes aralığı 0,351 nm olarak hesaplanmıştır. Bu aralık değeri brukit (121) düzlemi ara tabakası aralığına tekabül

etmektedir. Latis çarpıklığının sonucu olan tahrip edilmiş simetri, N gibi impürite elemanlarının varlığına atfedilmiştir. Bununla birlikte, morfoloji yönlendirilmemiştir ve laris çarpıklığı morfolojik değişimin bir sonucu olarak düşünülmemektedir. İncelenen SAED deseninde çokkristal halkaları görülmektedir. 5,3-5,6 nm çapında olan en parlak halka anataz ve brukit kırılmalarının örtüştüğünü göstermektedir. En parlak dış halka anatazın (004), rutilin (110) ve brukitin (121) düzlemlerine karşılık gelmektedir. Anataz 004 düzlemi asit katalizörün çözündürmesiyle ortaya çıkmaktadır. Bu düzlem yüksek enerjili bir düzlem olması sebebiyle termodinamik dengeyi bozmakta ve anataz-rutil faz dönüşümünü artırmaktadır.



Şekil 32. N116 kodlu tozun anataz, rutil ve brukit bölgelerini gösteren HRTEM görüntüsü. İncet SAED desenidir.

Şekil 33 az miktarda anataz ve çok miktarda rutil içeren N386 kodlu toza ait HRTEM görüntüsüdür. Şekil 33(a)'da görüldüğü gibi, morfoloji d aralığı 0,33 nm olan ve yüzeyde net (110) düzlemleri olan tek kristalli küçük tanelerden oluşmuştur. Standart değerle karşılaştırıldığında D aralığında meydana gelen artış, tozların küçük tanecik boyutuna atfedilmiştir. Bu partiküller Şekil 33(b)'de görüldüğü gibi tamamen tek kristal yapıya sahip ve çok gözeneklidir. Tanelerin şekli elipsoid olup ortalama uzunluğu 7 nm ve genişliği 4 nm'dir. Bu değerler tanelerde tercihli bir yönlenme olduğunu göstermektedir. Genel olarak, 30 nm'den küçük rutil tozların sentezlenmeleri çok zordur ama bu projede 30 nm'den küçük rutil tozlarının sentezlenmesi başarıyla gerçekleştirilmiştir. HRTEM analizinde anataz saçakları görülmemiştir. Sadece belirli bir bölge eksenini ile yapılan SAED analizi, anataz fazın {004} noktalarıyla rutil fazın {111} düzlem noktaları ortaya çıkarmıştır. Sentezlenen tozlardaki rutil oluşum mekanizmasını anlamak için, güçlü asidik koşullarda sentezlenen tozlar için de HRTEM analizi yapılmıştır. Ufak taneli rutil fazın sentezi anatazın asit tarafından dağlanması kolaylaştırmıştır. Enerjisini düşürmek isteyen yüzey dönüşüm yapmayı tercih etmiştir.



Şekil 33. (a) N386 kodlu tozun HRTEM görüntüsü. (b) Tozun parlak alan görüntüsü. İnset rutilin (111) düzlemini, anatazın (004) düzlemini gösteren SAED desenidir.

4.3 TiO_2 Macununun Hazırlanması

Farklı kristal yapı ve morfolojideki tozların birlikte veya ayrı ayrı etkilerini anlamak için, asidik ve bazik katalizör yoluyla hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenen tozların bazılarında önce macunlar hazırlanmış, daha sonra da bu macunlar kullanılarak çift katmanlı fotoanotlar oluşturulmuştur. Oluşturulan fotoanotlardan iyi performans verenler DSSC elde etmek için kullanılmıştır.

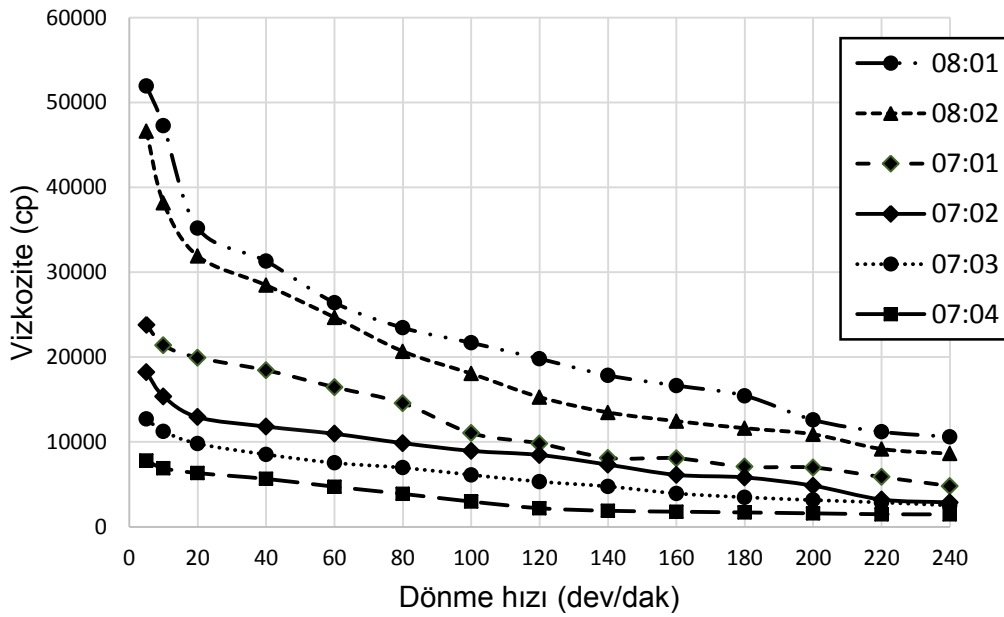
Hazırlanan macunların optimum viskozite değerlerini tespit etmek için farklı tozlardan oluşturulan macunların viskozite değerleri ölçülmüştür. Hazırlanan macunların ölçülmüş viskozite değerleri Tablo 10'da verilmiştir.

Tablo 10. Hazırlanan macunların vizkozite değerleri.

TiO ₂ toz : sol-jel çözeltisi molar oranı	Vizkozite (cp)
8:1	52273
8:2	48760
7:1	21153
7:2	19040
7:3	12500
7:4	7273

Vizkozite ölçüm sonuçlarından TiO₂ tozu sol-jel çözeltisi mol oranı arttıkça vizkozite değerinin arttığı görülmüştür. Bu beklenen bir durumdur. Çünkü çözelti içindeki partikül miktarı arttıkça daha fazla iç sürtünme kuvvetleri oluşturulmuş ve bu da vizkozite değerinin artmasına neden olmuştur.

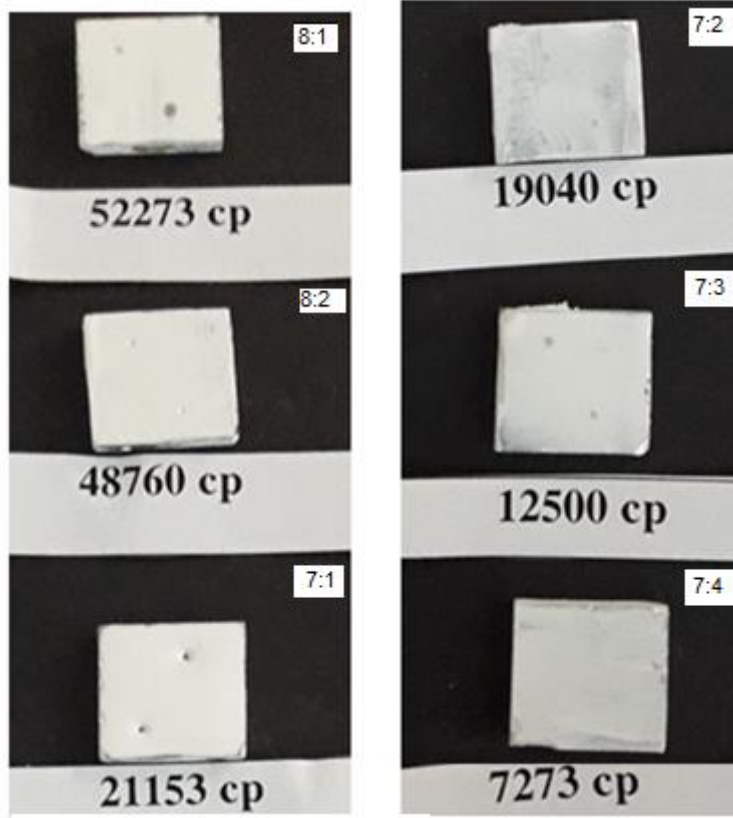
Şekil 34 hazırlanan macunların vizkozite ölçümleri sırasında uygulanan dönme hızına bağlı olarak vizkozitelerindeki değişimini göstermektedir. Hazırlanan macunların hepsi kayma incelmesi (shear thinning) davranışı göstermiştir. Ölçüm sonuçları, macunlar farklı miktarda katı partiküller içermesine rağmen, macunların içinde nano partiküllerin homojen olarak dağıldığını ortaya koymuştur.



Şekil 34. Hazırlanan macunların uygulanan dönme hızına bağlı olarak vizkozitelerindeki değişim.

4.4 Çalışma Elektrodu (Fotoanot) Hazırlanması

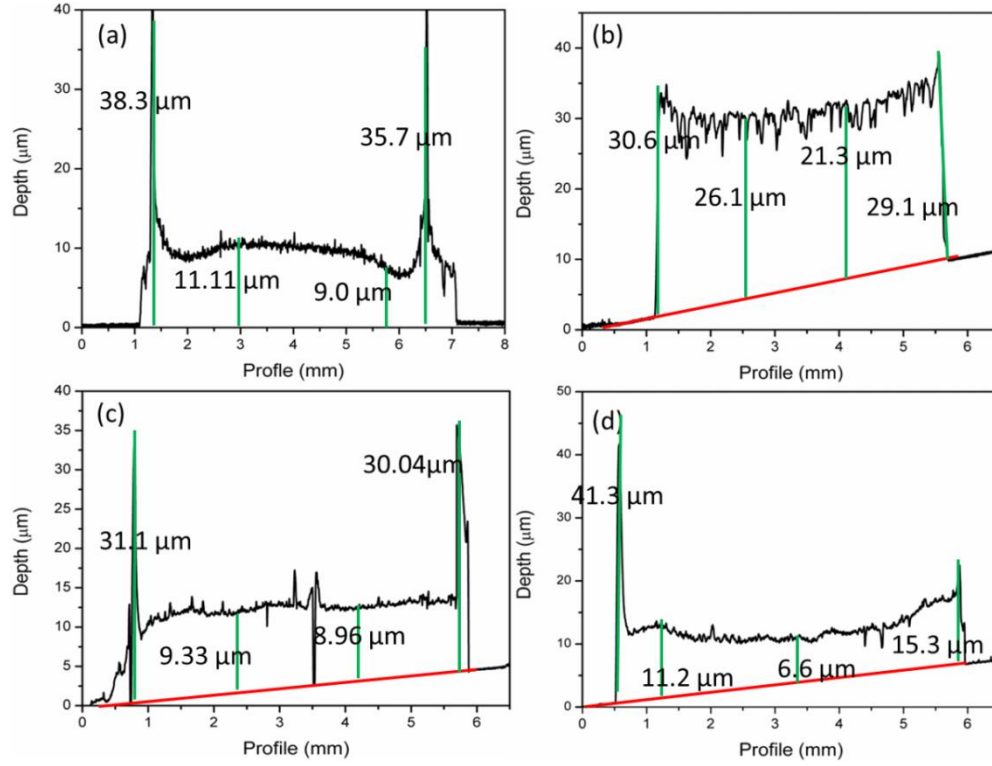
Hazırlanan macunlar FTO camın iletken yüzü üzerine serigrafi yöntemiyle ince bir film halinde uygulanmıştır. Daha sonra hazırlanan filmler 30 dakika süreyle 500 °C'de ısıtılmıştır. Şekil 35'de verilen resimde FTO camına serigrafi yöntemi ile uygulanan farklı bileşim ve vizkozitedeki macunların sinterleme yapıldıktan sonraki görünümü gösterilmiştir.



Şekil 35. Hazırlanan macunların sinterleme yapıldıktan sonraki görünüşleri.

Farklı vizkozite değerlerine sahip macunlardan yapılan kaplamaların görünüşlerine bakıldığında düşük vizkoziteli macunların yüzeyi homojen olarak kaplamadığı ve kaplama kalınlığının FTO camı üzerinde farklı yerlerde farklılık gösterdiği görülmüştür. Macunun vizkozitesi arttıkça daha üniform bir kalınlık elde edilebildiği görülmüştür. TiO_2 ve sol-jel çözeltisi molar oranı 8:1 ve 8:2 olan macunların serigrafi yöntemiyle kaplama yapılması nispeten daha zor olsa da daha homojen kaplama yapılabildiği görülmüştür. Ancak kaplama üzerinde küçük noktaların oluştuğu da belirlenmiştir. DSSC'ler oluşturulurken üzerinde noktacıklar oluşan filmler kullanılmamıştır. Vizkozite ölçümlerinden macun vizkozitesinin 40,000 cp'nin üzerinde olduğu zaman istenilen özelliklerde bir kaplamanın oluşturulabileceğini ortaya çıkarmıştır. DSSC imalinde vizkozitesi 40,000 cp'nin üzerinde olan TiO_2 ve sol-jel çözeltisi molar oranı 8:1 olan macunların kullanılmasına karar verilmiştir.

Şekil 36 tek katmanlı PN846, P1-2D, PN843 macunlarının ve çift katmanlı PHN843-PHN843 macunlarının kullanarak hazırlanan sinterlenmiş anotların kalınlık profillerini göstermektedir. PN846 macununun tek katmanlı kaplamasında, Şekil 36(a)'da görüldüğü gibi, kaplama kenarlarında macun birikmesi olmuştur. Yığılmış bölgelerde film kalınlığı 9 ila 11 μm arasında değişmiştir. PN846 ve PHN843 macunları çift tabakalı olarak iki kat halinde birbiri üzerine kaplandığında, Şekil 36(b)'de görüldüğü gibi kaplamanın kenarları ile iç kısmı arasındaki yükseklik farkı önemli ölçüde azalmıştır. Gürültü, yani yüzey pürüzlülüğü, tek katmanlı kaplamayla karşılaştırıldığında daha fazla olmuştur. Bu gürültü muhtemelen PHN843 macununun morfolojisinden kaynaklanmıştır. 1D ve 2D nano partikülleri karışımından oluşan P1-2D macunu tek katmanda kaplandığında, kaplama kalınlığı Şekil 36(c)'de görüldüğü gibi hafifçe azalmıştır. Yığın bölgesinde en yüksek kalınlık 10 μm olarak ölçülmüştür. Buna ek olarak, kaplama filmi üzerinde FTO camına ulaşan büyük bir mikro çatlak oluşmuştur. P1-2D macununun yüzeyi muhtemelen yaklaşık mikrometre uzunluğundaki şeritler yüzünden PN846 macunun yüzeyinden daha pürüzlüdür. Tek katmanlı PHN843 macunundan oluşan fotoanot profili Şekil 36(d)'de gösterilmiştir. PHN843 macunundaki yığılmış bölge içindeki kaplama kalınlığı, PN846 ve P1-2D macunları kullanıldığında elde edilen kaplama kalınlıklarına kıyasla oldukça kaba biçimde değişmiştir. Film kalınlığındaki düzensizlik, tozların morfolojisinden kaynaklanmıştır. Bu macunda derin çatlak oluşumu gözlemlenmemiştir. İki katmanlı kaplamada görülen gürültü, macun tek bir katman olarak kaplandığında gözlemlenmemiştir. Macunlardan oluşturulan fotoanot filmlerin profilometre kullanılarak ölçülen kalınlıkları Tablo 11'de verilmiştir.



Şekil 36. Farklı macunlarla yapılan kaplamaların kalınlık profilleri (a) tek kat PN846, (b) iki kat PN846 ve PHN843, (c) tek kat P1-2D, ve (d) tek kat PHN843.

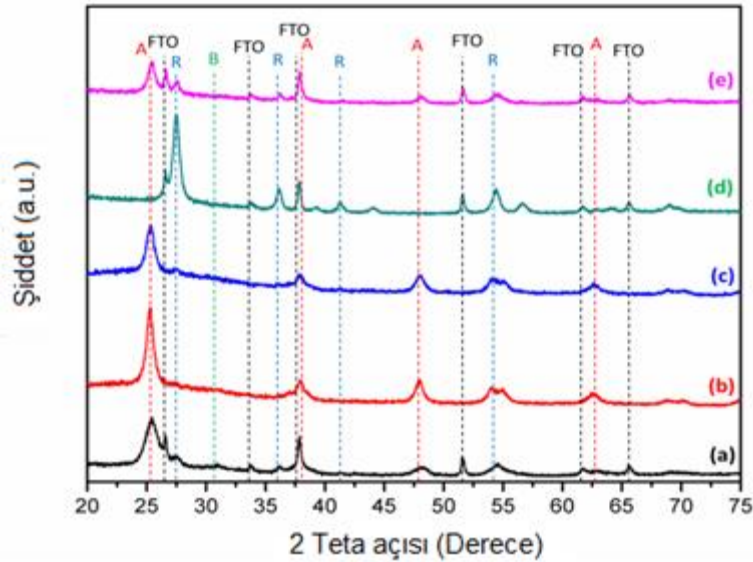
Tablo 11. Oluşturulan fotoanotların kalınlıkları.

Fotoanot	Kalınlık (μm)
PN116	13,57
PN843	12,48
PN846	10,59
PN846-p	12,81
PN846-t	11,82
PHN843	12,46
P1-2D	8,98
PN846-PHN843	20,51
PN846-PN843	21,07
PN846-P1-2D	18,06
PN846-PN116	22,47
P1-2D-PHN843	19,64

4.5 TiO₂ Fotoanotların Karakterizasyonu

4.5.1 XRD analizi

Değişik macunlarla oluşturulmuş çift katmanlı fotoanotların sinterlenme sonrası XRD desenleri Şekil 37'de gösterilmiştir. XRD desenlerinde altlık olarak kullanılan FTO'dan kırınım gelmesini engellemek için çift katmanlı kaplama yapılmıştır. Çift katmanların film kalınlığı 20 µm civarında olmuştur. XRD penetre derinliğinin bütün kaplamalar için aynı olduğu varsayılmıştır. Bütün fotoanotlar rutil (JCPDS 21-1276), brukit (JCPDS: 29-1360) ve/veya anataz (JCPDS 12-1272) fazlarına karşılık gelen karakteristik XRD piklerini içermişlerdir. Hazırlanan fotoanotlarda bulunan fazların yüzdeleri Tablo 12'de gösterilmiştir. Muhtemel FTO pikleri fazların hesaplanmasında dikkate alınmamıştır.



Şekil 37. Değişik macunlarla oluşturulmuş fotoanotların XRD desenleri. (a) PN116, (b) P1-2D, (c) PN846, (d) PHN843, ve (e) PN843.

Tablo 12. Macunlarda bulunan kristal fazların ağırlıkça yüzdeleri ve kristal yapıları.

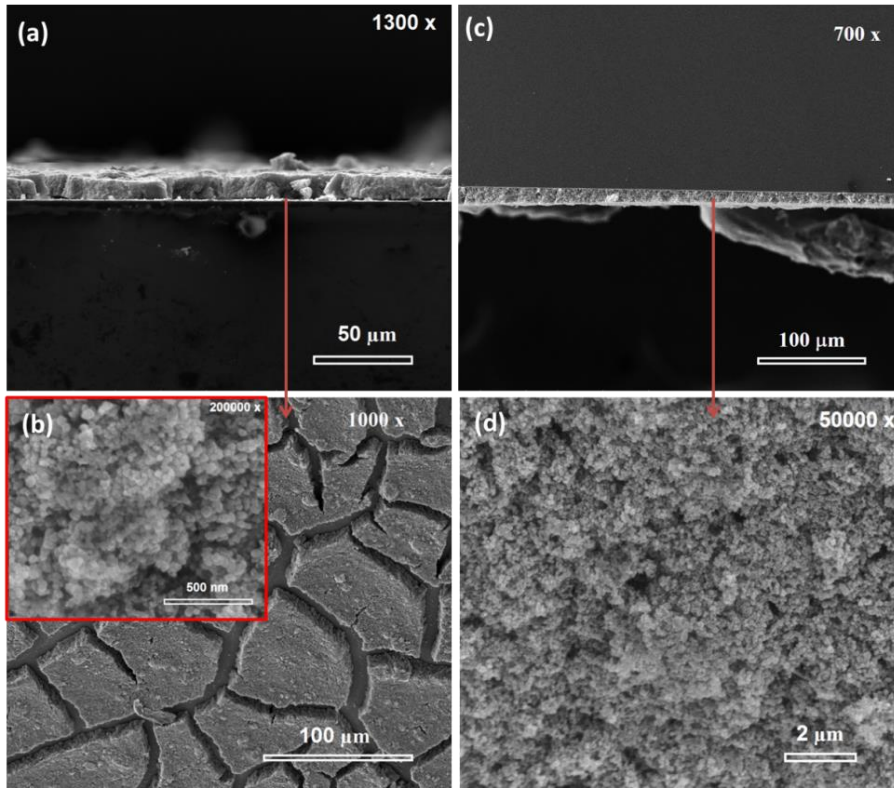
Macun	Kristal faz miktarı (ağ %)			FWHM'deki değişim (%)	
	Anataz	Rutil	Brukit	Anataz	Rutil
N116	85	10	5	20	NC
N846	96	4	-	24	-
N843	71	29	-	11	<1
HN843	>99	-	-	-	<1
N1-2D	>99	-	-	NC	-

NC: Düşük kristalleşme ve/veya piklerin örtüşmesi nedeniyle hesaplanamamıştır.

PN116 macunu kullanarak hazırlanmış ve sinterlenmiş yarı iletken tabakanın XRD deseni Şekil 37 (a)'da gösterilmiştir. XRD analizi anataz, rutil, ve brukit fazlarını içeren TiO_2 tozundan hazırlanan macunda bulunan fazlarda değişiklik olmadığını ve tozun kristal yapısının sinterlemeden sonra değişmediğini ortaya koymuştur. Ancak, brukit miktarı azalırken, rutil miktarı artmıştır. Brukit fazı 500 °C'de sinterleme sırasında, küçük partikül boyutuna ve brukit fazının bu sıcaklıkta kararsız oluşuna bağlı olarak kısmen rutile dönüşmüştür. Anatazın (101) pikinin FWHM değeri sinterlemeden sonra azalmıştır. Bu fotoanotun XRD deseninde muhtemelen oluşturulan filmin yüzeyindeki deformasyon nedeniyle, FTO pikleri tespit edilmiştir. Şekil 37 (b), P1-2D macunu kullanılarak elde edilen fotoanotun XRD desenini göstermektedir. Titanatların faz dönüşümünden dolayı anataz oluşumu kesin olarak belirlenmiştir. XRD deseninde titanat piklerinin bulunmaması, daha önce ifade edildiği gibi titanat yapılarının TiO_2 yapılarına dönüştüğünü kanıtlamıştır. PN846 macunundan oluşturulan fotoanodun XRD deseni, Şekil 37 (c), sinterlemeden sonra bu fotoanodun içinde anatazın yanı sıra 27,2°'de rutil (110) düzleminden gelen pikinin geliştiğini göstermektedir. Rutil oluşumu 500 °C'de beklenmemiş olmasına rağmen mevcut anataz partiküllerinin çok küçük kristal boyutu nedeniyle faz dönüşümü gerçekleşmiştir. Pikin FWHM'si önemli ölçüde azalmıştır. Bu da sinterleme için avantaj sağlamıştır. PHN843 macunundan oluşturulan fotoanodun XRD deseni Şekil 37 (d)'de gösterilmiştir. Fotoanot sadece rutil fazından oluşmaktadır. XRD deseninde görülen FTO pikleri muhtemelen homojen olmayan kaplama kalınlığından ve/veya filmin deformasyondan kaynaklanmıştır. HN846 tozunda görülen en yüksek şiddete sahip (211) düzleminden gelen pikin şiddeti azalmıştır. Pik şiddetinin değişimi macun ve fotoanot hazırlama işleminden sonra tozda birtakım morfolojik değişikliklerin oluştuğunu işaret etmektedir. Sinterlemeden sonra FWHM'in değişmemesi, 500 °C'nin rutil partiküllerinin sinterlenmesi için uygun bir sıcaklık olmadığını ortaya koymuştur. Şekil 37 (e), PN843 macunundan oluşturulan fotoanodun XRD desenini göstermektedir. Bu fotoanotta faz dönüşümünün ve/veya morfolojik değişimin bir göstergesi olan (211) düzleminden gelen pik şiddetindeki azalma tespit edilmiştir. Fotoanottaki anataz miktarında N843 macunundan oluşturulan fotoanotla karşılaştırıldığında artış görülmüştür. Ancak rutil fazın FWHM'si değişmemiştir. Anataz miktarındaki artışın hidrotermal işleminden sonra tamamen kristalleşmemiş kalıntı amorf tozun sinterleme sırasında kristalleşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Anataz (101) düzleminden gelen pikin FWHM'sindeki değişiklik, muhtemelen anataz partiküllerinin sinterlenmesini sınırlandıran anataz-rutil yüzey faz dönüşümünün bir sonucu olarak PN846 macunundan oluşturulan fotoanottan daha düşük olmuştur. Bu fotoanotun XRD deseninde de, diğer fotoanotlardakine benzer sebeplerden dolayı, FTO pikleri tespit edilmiştir.

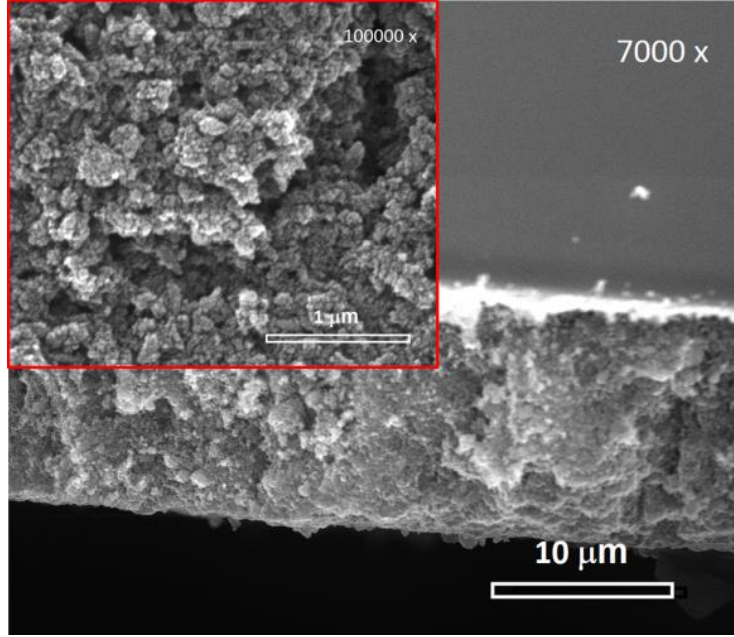
4.5.2 SEM analizi

Pechini yöntemiyle üretilen PN846 macunu kullanılarak hazırlanan fotoanotun FESEM görüntüleri Şekil 38'de gösterilmiştir. Şekil 38 (a)'da fotoanotun kesit görüntüsü gösterilmiştir. Kaplama filminin kalınlığı bu bölgede 10,31 ile 13,33 μm arasında değişmiştir. Fotoanot sinterlendiğinde, Şekil 39 (b)'de gösterildiği gibi, derin çatlaklar oluşmuştur. Fotoanotun sinterleme sırasındaki büzülme eğilimi, çatlakların oluşmasının en büyük nedenlerinden biridir. Büzülme, yüzeyin düzgünlüğü üzerinde büyük bir etkisi olan macun viskozitesinden kaynaklanmış olabilir. Şekil 38 (b)'nin içinde gösterilen ek görüntü, aynı filmin daha yüksek büyütmeye sahip enine kesitinin bir görüntüsüdür. Görüntüde gözenekler kolayca görülmektedir. Partiküller topaklanmış ve böylece büyük gözenekler oluşmuştur. Şekil 38 (c) Gratzel'in serigrafi baskı yöntemiyle hazırlanmış PN846 macunundan üretilen fotoanotun SEM görüntüsüdür. Bu filmde derin pullarla ayrılmış diziler görülmemiştir. Filmin kalınlığı 12,04 ve 16,20 μm arasında değişiklik göstermiştir. Şekil 38 (d)'de görülen film yüzeyinin morfolojisi gözenek büyüklüğünün istenildiği kadar olmasada biraz düştüğünü göstermektedir. Yapıdaki gözeneklerin varlığı gözardı edilirse, nanopartiküllerin sinterlenmesinin elektron taşınımı için etkili bir yol olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 38. FESEM görüntüleri (a) Pechini yöntemiyle hazırlanan PN846 PN843 macunundan oluşturulan fotoanot (b) filmin yüzeyi, (c) Gratzel yöntemiyle hazırlanan PN846 macunundan oluşturulan fotoanot, (d) filmin yüzeyi.

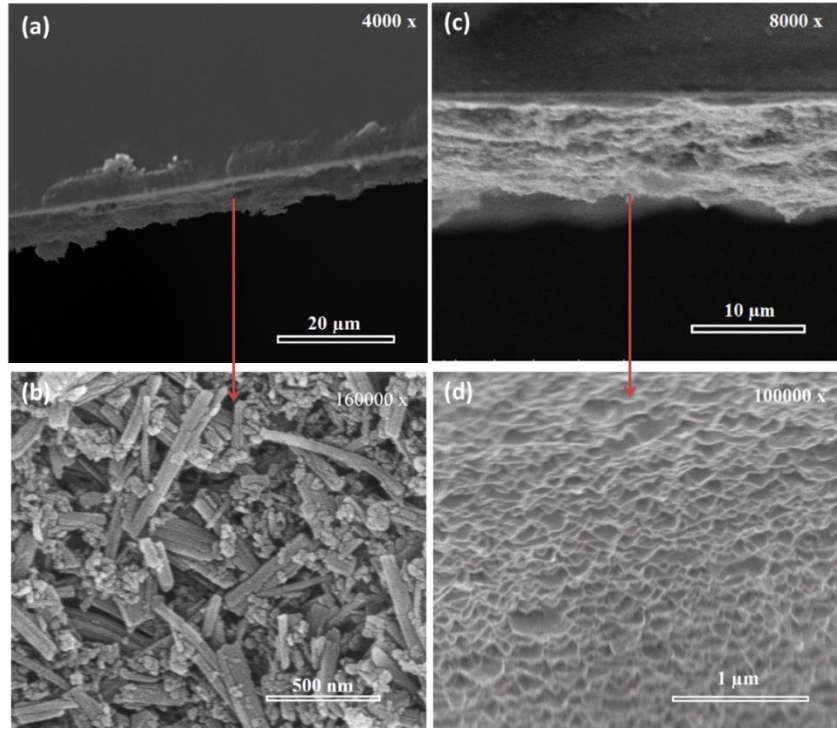
Şekil 39'da PN843 macunundan oluşturulan fotoanodun FESEM görüntüsü verilmiştir. Filmin kalınlığı yaklaşık 13 μm olmuştur. Çiçek yapısı fotoanodun hem kesit hemde yüzey incelemelerinde görülmemiştir. Yapı kısmen bir yönde yönlenmiş küçük nano partiküllerinden oluşmuştur. Yapıda bulunan büyük gözenekler muhtemelen sinterleme sırasında bağlayıcı giderme aşamasında oluşmuştur.



Şekil 39. PN843 macunundan oluşturulan fotoanodun kesitinden alınan FESEM görüntüsü. İnsert görüntü kaplamanın yüzey morfolojisini göstermektedir.

Gratzel'in yaklaşımıyla 1D ve 2D tozların bir karışımı kullanılarak oluşturulmuş fotoanodun kesitinden alınan FESEM görüntüsü Şekil 40 (a)'da gösterilmiştir. Oluşturulan film kalınlığı homojen değildir ve pürüzlü bir yüzeye sahiptir. Şekil 40 (b)'de gösterilen filmin morfolojisi, birkaç mikrometre uzunluğundaki 1D partiküllerin küçüldüğünü ve boyutlarının yaklaşık 500 nm'ye düştüğünü göstermektedir. 1D yapısının ksalmasıyla deformasyona uğraması, muhtemelen macunun oluşturulması amacıyla tozun birkaç dakika süreyle öğütülmesinden kaynaklanmıştır. Deforme olmuş partiküllerin varlığı daha kısa nanoşeritlerin yüzey alanı açısından faydalı olmakla beraber partiküller arasında nakil eksikliğine bağlı olarak yeniden birleşmeye neden olacağı için zararlıdır. 1D yapıları arasında dağılmış dönüşmemiş partiküller, 500 °C sıcaklıkta ısıtılma ile anataz fazına dönüşmüştür. Bu nanopartiküller, yüzey alanını artırarak boya emilimi için faydalı olduklarından dolayı kasıtlı olarak yapı içerisinde bırakılmıştır. Şekil 40 (c)'de Gratzel yaklaşımıyla P1-2D macunundan 2D katmanın oluşturulduğu fotoanodun kesitinden alınan FESEM görüntüsü gösterilmiştir. Fotoanotta film kalınlığının pürüzsüz olmadığı ve katmanlar arasında büyük gözeneklerin bulunduğu net

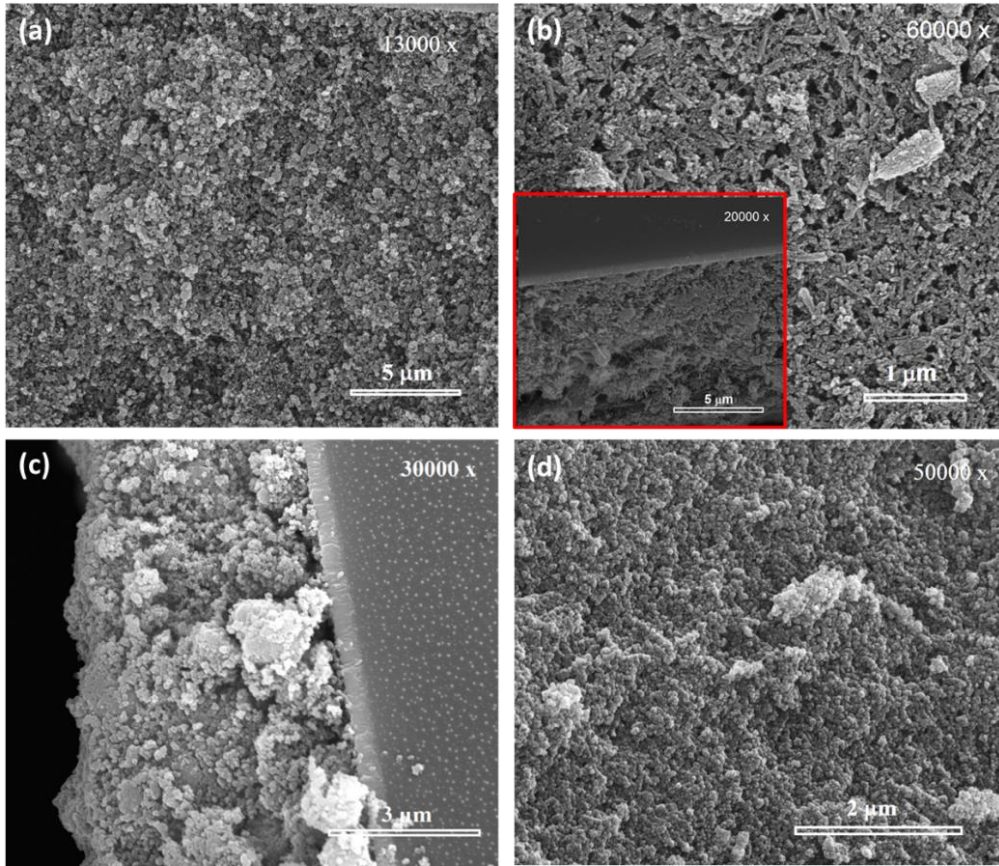
olarak tespit edilmiştir. Filmin FTO'ya tutunması, 1D tozlarından oluşturulan fotoanota kıyasla daha iyi olmuştur. Şekil 40 (d)'de görüldüğü gibi, fotoanotun morfolojisi yüzey boyunca süreklilik göstermiştir. Partiküllerin çok iyi sinterlenmesi, FTO camı boyunca yük taşınımı için avantajlıdır. Homojen yapı, 2D tabakanın öğütme ve karıştırma işlemleri sırasında zarar görmediğini ortaya koymuştur.



Şekil 40. FESEM görüntüleri (a) P1D fotoanotun kesiti, (b) P1-2D macununun kesiti, (c) P1-2D filmi, ve (d) P2D filmi.

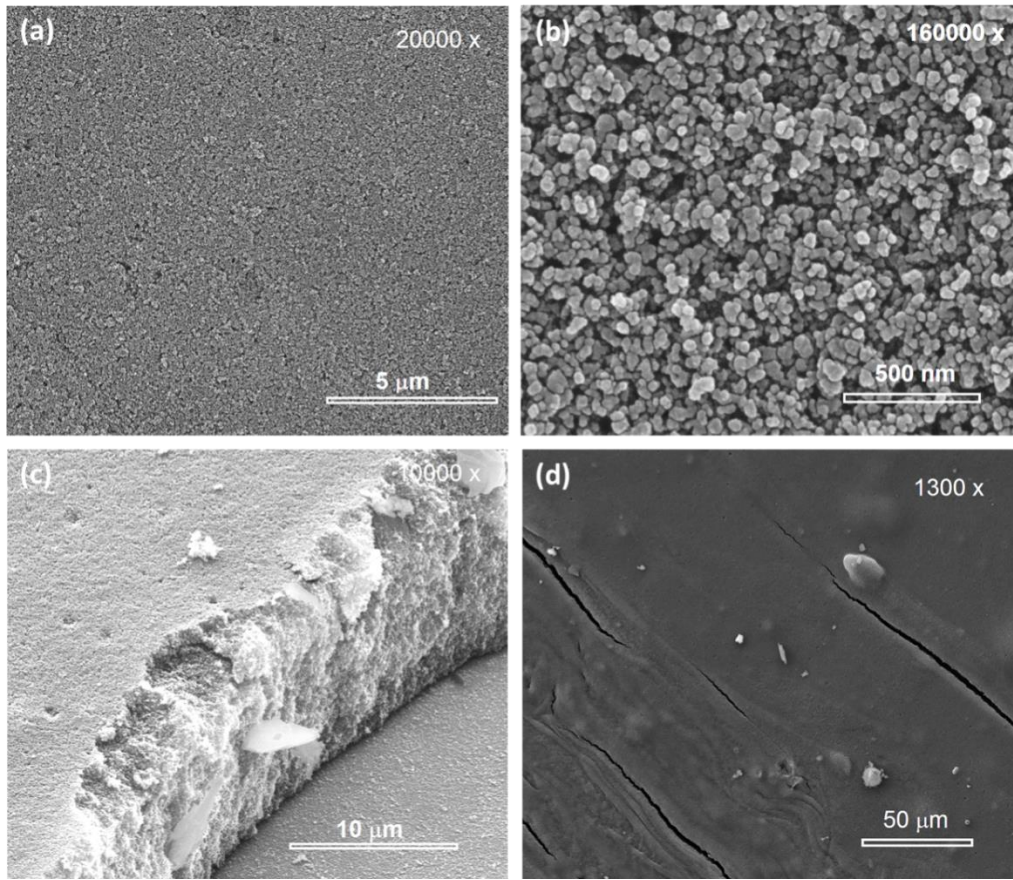
Şekil 41 PN116, PHN843, ve PN846 macunlarından oluşturulan fotoanotların FESEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 41 (a)'da Gratzel yaklaşımıyla PN116 macunundan oluşturulan fotoanotun FESEM görüntüsü gösterilmiştir. Görüntüde görüldüğü gibi, yapıda gözenekler bulunmaktadır. PN846 veya P1-2D macunlarıyla oluşturulan fotoanotlarla karşılaştırıldığında gözenekler daha küçüktür. Fotoanottaki partiküller sinterlenmeyi tamamlamıştır. Şekil 41 (b) Gratzel yaklaşımıyla PHN843 macunundan oluşturulan fotoanotun FESEM görüntüsünü göstermektedir. Orjinal toz morfolojisi kaybolmuştur. Gözenekler açıkça görülmektedir. Özellikle kesit görüntüsü, yapının içindeki büyük gözenekleri göstermektedir. Bu fotoanotta gözenekli yapının oluştuğu daha önce belirlenmiştir. PHN843, PN843, ve P1-2D macunlarından oluşturulan fotoanotların morfolojik analizi, macun hazırlama bakımından 1D ve 3D yapıların uygun olmadığını göstermiştir. Fotoanotların morfolojik incelemelerinden sonra macunun hazırlanıp kaplanması yerine doğrudan TCO altlığı üzerine kaplanmasının daha iyi sonuç verdiği anlaşılmıştır. Macunun

keriştirilmesi ve tlmesi sırasında partiküllerin deformasyonu, iyi dağıtılmış nano partikülleri olan macunlar için kaçınılmazdır. şekil 41 (c)'de, PN116 macunu kullanılarak oluşturulan fotoanotun kesit görüntüsü gösterilmiştir. Tozlar, muhtemelen alkolün buharlaştırılması için macunun keriştirilmesi sırasında verimsiz ayrışmaya bağlı olarak yüksek oranda topaklanmıştır. Topaklanma ayrıca FTO yüzeyine yapışmayı da engellemiştir. şekil 41 (d) Pechini yöntemi ile hazırlanan PN846P macunu kullanılarak oluşturulan fotoanotun morfolojisini göstermektedir. Pechini yöntemiyle hazırlanmış macunlardan fotoanot oluşturulması, Gratzel yaklaşımıyla hazırlanmış macunlardan oluşturulan fotoanotlara göre daha kolay olmuştur. Gözeneklilik önemli ölçüde azalmıştır. Partiküllerin sinterlenmesi yük taşıma için yeterli olmuştur. Katkı maddesi olarak TTIP'in kullanımı Pechini yöntemiyle macun hazırlanmasında çok etkili olmuştur. Gratzel yaklaşımına kıyasla düşük maliyetli başlangıç malzemelerinin kullanılması da macun oluşturulmasında Pechini yönteminin tercih edilmesine neden olmuştur.



şekil 41. Fotoanotların FESEM görüntüleri (a) PN116, (b) PHN843 ek görüntü kaplamanının enine kesit görünümüdür, (c) PN116, ve (d) PN846-p.

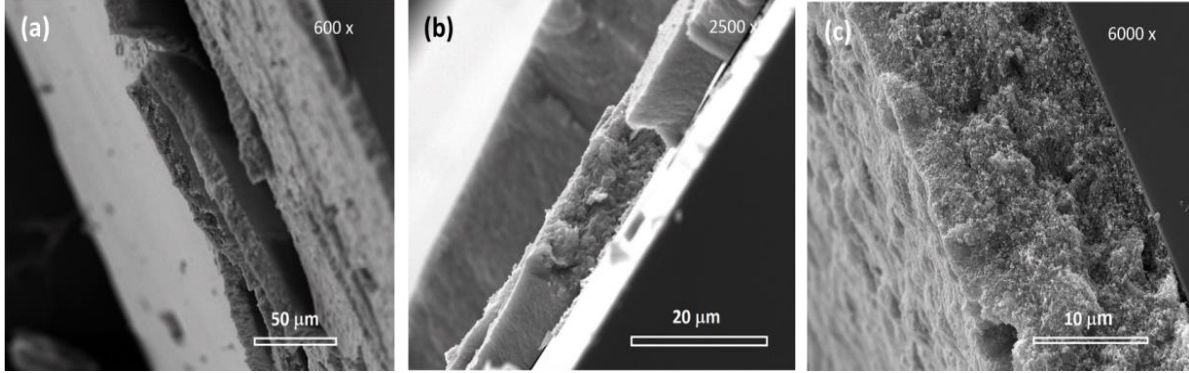
Gratzel yaklaşımıyla ve TiCl_4 ile muamele edilmiş PN846 macunundan hazırlanan fotoanotun FESEM görüntüleri Şekil 42'de gösterilmiştir. Şekil 42 (a)'da açıkça görüldüğü gibi, TiCl_4 uygulamasından sonra gözenek miktarı önemli ölçüde azalmıştır. Bu fotoanotta TiCl_4 ile uygulama yapılmamış fotoanota kıyasla daha iyi sinterlemenin olduğu görülmüştür. Ayrıca, Şekil 38 (d)'de gösterildiği gibi film kalınlığı oldukça düzgündür. Filmin pürüzsüz olduğu ayrıca Şekil 42 (c)'de de gösterilmiştir. TiCl_4 uygulamasının nanopartikül etkileşimi için oldukça etkili olduğu daha önce de raporlanmıştır. Kakiage vd. (2015). Şekil 42 (d)'de gösterildiği gibi fotoanotta çok büyük çatlaklar oluşmuştur. Çatlak oluşumu TiCl_4 uygulamasıyla giderilememiştir.



Şekil 42. PN846-t fotoanotunun FESEM görüntüleri (a) genel yüzey görünüm, (b) yüzey morfolojisi, (c) film kalınlığının kesit görünümü, (d) yüzeyin genel görüntüsü.

FTO camı üzerine iki farklı macunun kaplanması suretiyle oluşturulan çift katmanlı fotoanotların FESEM görüntüleri Şekil 43'de gösterilmiştir. Şekil 43 (a)'da görüldüğü gibi FTO camına macun tabaka tam olarak yapışmamıştır. 0D tozları (PN846 macunu) ve 1D tozları (P1-2D macunu) birlikte kullanıldıklarında katmanlar birbirinden ve FTO'dan soyularak ayrılmışlardır. PN846 ve PN116 macunları kullanılarak oluşturulan 0D ve 0D çift anotlarında FTO'ya düşük yapışma Şekil 43(b)'de gösterilmiştir. Katmanların birbirleriyle entegre

olmadıkları görülmüştür. Şekil 43(c)'de görüldüğü gibi PN846-PN843 macunlarından oluşturulan fotoanotun iki katmanlı morfolojisinde, macunlar birbirine çok iyi entegre olmuş ve FTO camına yapışmıştır.

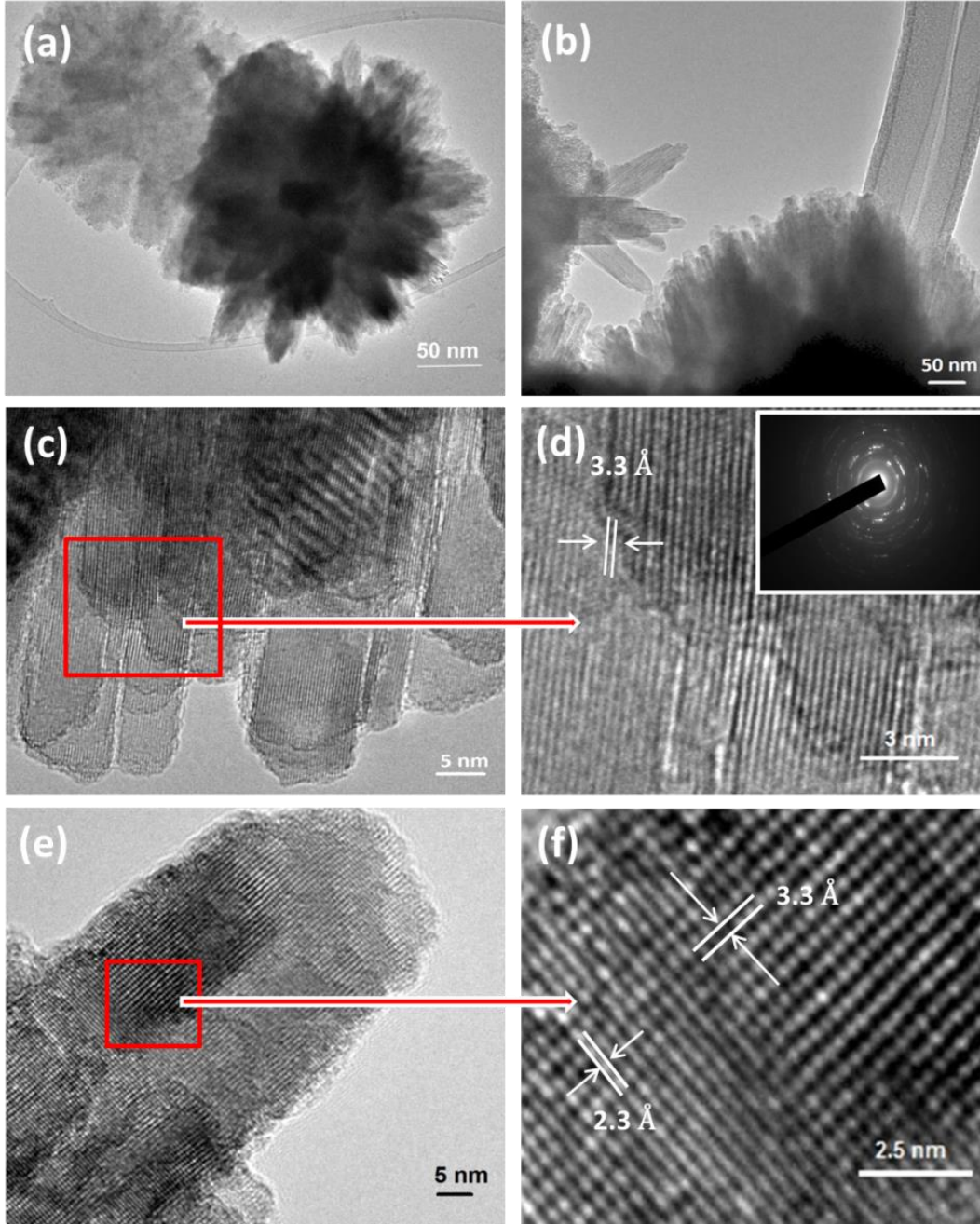


Şekil 43. İki macunun kaplanması suretiyle oluşturulmuş çift katmanlı fotoanotların FESEM görüntüleri. (a) PN846-P1-2D, (b) PN846-PN116, ve (c) N846-PN843.

4.5.3 HRTEM analizi

N843 macunu kullanılarak oluşturulan fotoanotun HRTEM analizinde Şekil 44 (a) ve (b)'de gösterildiği gibi çiçek şekilli yapı tespit edilmiştir. Topaklanmış nanoçubuklar, yapıdan ayrılarak bir çiçek şekli oluşturmuşlardır. Çubukların yüzey düzlemleri, farklı yönlere yönelmiş saçaklar arasındaki mesafe ölçülerek belirlenmiştir. Ölçümler, Şekil 44 (c) ve (d)'de gösterildiği gibi d mesafesinin çubuk eksenine dik saçaklar arasında $3,33 \text{ \AA}$ olduğunu göstermiştir. Bu d değeri, (110) rutil düzlemine atfedilmiştir. Bulgular büyüme yönünün $[110]$ yönüne dik $[001]$ yönü olduğunu ortaya koymaktadır. Sonuçlar, Ti alkoksitin asit katalizörü ile hidrotermal sentezlenmesinin, $[001]$ yönünde büyüyen tek kristalli çubuklarla sonuçlandığı yorumunu doğrulamıştır. Benzer sonuçlar Liu ve Aydil (2009) tarafından da yayınlanmıştır. Yönlendirilmiş tanenin büyüme yönünün (110) düzlemi olduğu Şekil 44 (e) ve (f)'de açıkça görülmektedir. HRTEM görüntüsünde görüldüğü gibi (110) düzlemlerinin altında, $2,3 \text{ \AA}$ d aralığında anataz (004) düzlemleri bulunmaktadır. Bu bulgu hidrotermal sentez sırasında rutil fazın anataz kristallerinin yüzeyinde kristalleştiği varsayımını doğrulamaktadır.

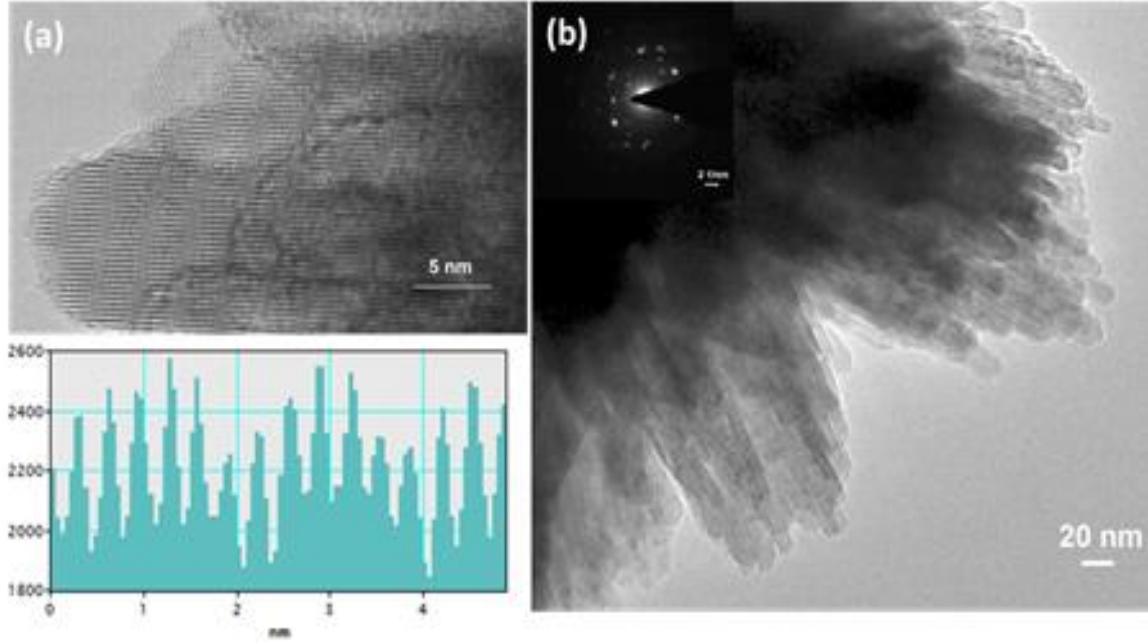
N843 kodlu fotoanotun Şekil 44 (d)'deki insette verilen SAED deseni, yapının çokkristalli olduğunu ortaya koymuştur. Anataz halkaları ve rutil noktaları yapının iki fazıdır. (110) düzleminin büyük noktaları, saçak ölçümlerine uygundur.



Şekil 44. N843 kodlu fotoanotun HRTEM görüntüsü. (a) genel görünüm, (b) çubuklar, (c) saçaklar, (d) (c)'de seçili alanın büyütülmüş görünümünü ve inset görüntü SAED deseni, (e) anataz üzerinde rutilin büyümesi, (f) (e)'de seçili alanın görüntüsü.

Şekil 45 (a)'da HN843 macunu kullanılarak oluşturulan fotoanottaki rutil elipsoid kristallerinin kafes saçakları ve görüntünün histogramı gösterilmiştir. İki kafes saçığı arasındaki 3,30 Å'lük mesafe, (110) rutil düzlemine karşılık gelmektedir. Şekil 45 (b)'de HN843 macunu kullanılarak oluşturulan fotoanottan alınan büyük bir çiçek yapısı gösterilmiştir. Anataz saçakları, HN843 fotoanodunda yok olmuştur. Rutil kırınım noktalarını Şekil 45 (b)'deki SAED

deseninde gösterilmiştir. Kristalin büyütülmesi daha küçük d aralık değerleri ile sonuçlanmıştır. Şekil 44 ve Şekil 45'in karşılaştırılmasından, N843 ve HN843 kullanılarak oluşturulan fotoanotları aynı hidrotermal test parametreleriyle sentezlenmesine rağmen, N843 macunu kullanılarak oluşturulan fotoanot anatase nano-kristalleri ile birlikte rutil nilüfer 3D yapısından meydana gelmiştir. Oysa, HN843 macunu kullanılarak oluşturulan fotoanot sadece rutil 3D yapısından oluşmuştur.

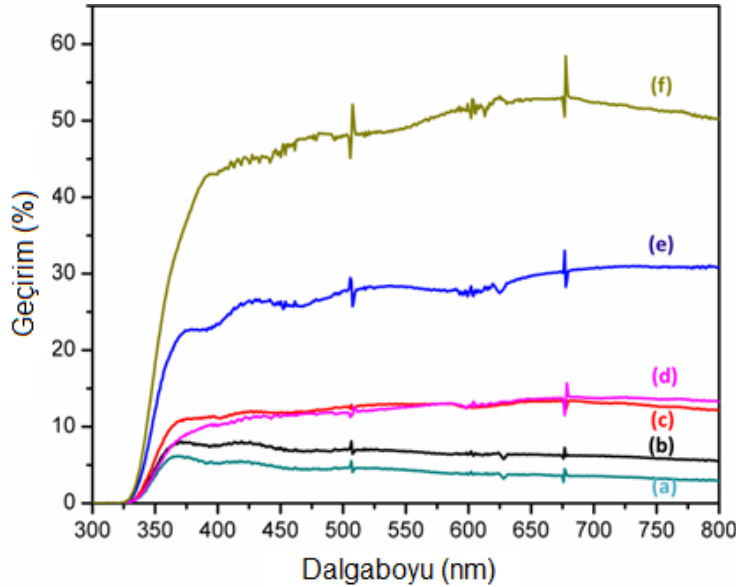


Şekil 45. HN843 macunu kullanılarak oluşturulan fotoanotun HRTEM görüntüleri. (a) çubuklar üzerindeki saçaklar ve üstteki görüntüden alınan histogram (b) küçük kristallerden meydana gelen bir tanenin tüm yapısı.

4.5.4 Transmisyon (geçirim) ölçümü

Şekil 46'da Gratzel yaklaşımıyla hazırlanan macunlar kullanılarak oluşturulan fotoanotların transmisyon (geçirim) grafikleri gösterilmiştir. En düşük geçirim rutil kristaller tarafından yapının içinde oluşan saçılma etkisine bağlı olarak PHN843 macunu kullanılarak oluşturulan fotoanotta elde edilmiştir. Bu fotoanotun oluşturulduğu tozdaki büyük çubuk benzeri taneler de ışığın geçirimini azaltmıştır. Ayrıca, bu fotoanot içindeki rutil kristalleri diğer polimorflara göre nispeten yüksek kırınım indisinden dolayı düşük geçirim elde edilmesinin nedenlerinden biri olmuştur. Karthik vd. (2010). PN843 fotoanotu, muhtemelen yapı içindeki küçük anataz partikülleri nedeniyle PHN843 fotoanotuna göre daha fazla geçirim göstermiştir. Bununla beraber, PHN843 fotoanotu dışındaki diğer fotoanotlarla karşılaştırıldığında daha düşük geçirim, muhtemelen kompozit yapı içindeki rutil kristallerin saçılma yeteneğinden kaynaklanmıştır. Benzer etki PHN843 fotoanotunda da gözlenmiştir. PN116 ve PN846

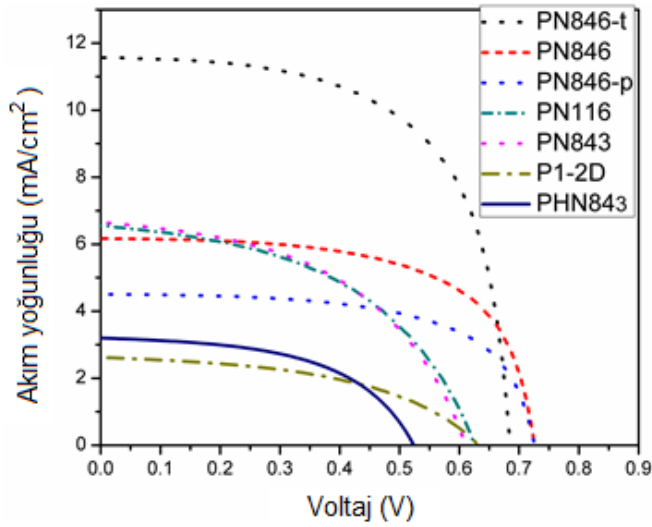
fotoanotları, PHN846 fotoanotu PN116 fotoanotundan daha fazla anataz içermesine rağmen, benzer geçirim eğrileri göstermiştir. PN116 fotoanotunun daha yüksek rutil içermesinden dolayı daha fazla saçılmaya ve daha düşük geçirime neden olması tahmin edilirken N116 macununun brukit içeriği yapı içindeki ışığın geçirimini artırmıştır. PN846 macunu ile elde edilen fotoanot, muhtemelen anataz fazının daha yüksek valans maksimum değerine bağlı olarak spektrumun daha düşük dalga boyu kısmında PN116 fotoanotundan daha yüksek geçirime göstermiştir. Ayrıca, PN116 fotoanotundaki anatazın daha düşük tane boyutu, karşılaştırılabilir geçirim üzerinde etkili olmuş olabilir. P1-2D macunu kullanılarak oluşturulan fotoanot, farklı morfolojilerin bileşimi nedeniyle camı cihaz tutucusunda döndürerek 4 kez analiz edilmiştir. Minimum ve maksimum geçirim sırasıyla Şekil 10 (e) ve (f)'de gösterilmiştir. Fotoanot filminin düzgün görümlü kısmı muhtemelen yapının düşük kalınlığından dolayı en yüksek geçirim göstermiştir. En düşük geçirim daha çok saçılmaya neden olan 1D morfolojilerine sahip tozlardan oluşturulan fotoanotlarda elde edilmiştir. PHN843 fotoanotuna kıyasla yüksek geçirim muhtemelen kristal yapı farklılığından kaynaklanmıştır. İlave olarak, 1D partikülleri arasındaki küçük taneler de daha yüksek geçirimin elde edilmesinde etkili olmuştur.



Şekil 46. Fotoanotların geçirim grafikleri (a) PHN843, (b) PN843, (c) PN846, (d) PN116, (e) P1D, ve (f) P2D.

4.6 Sıvı Elektrolit DSSC Özellikleri

Sıvı elektrolit esaslı DSSC'ler Bölüm 3.3.1'de belirtildiği gibi hazırlanmıştır. Yedi farklı macundan oluşturulmuş fotoanotların J-V eğrileri Şekil 47'de gösterilmiştir. I-V ölçümlerinden elde edilen veriler toplu olarak Tablo 13'te verilmiştir.



Şekil 47. Tek katmanlı fotoanotlardan oluşturulan DSSC'lerin J-V değişim eğrileri.

Tablo 13. 1 cm² uygulama alanı olan DSSC'lerin performans verileri.

Fotoanot	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{max} (V)	I _{max} (mA)	FF (%)	Verimlilik (%)
PN846	0,71	6,10	0,64	4,48	66	2,86
PN846-t	0,68	11,51	0,54	8,95	62	4,85
PN846-p	0,71	4,49	0,61	3,31	63	2,00
PN843	0,61	6,65	0,41	4,42	45	1,82
PN116	0,62	6,64	0,42	4,56	47	1,92
P1-2D	0,63	2,62	0,48	1,63	47	0,78
PHN843	0,52	3,21	0,37	2,39	52	0,88

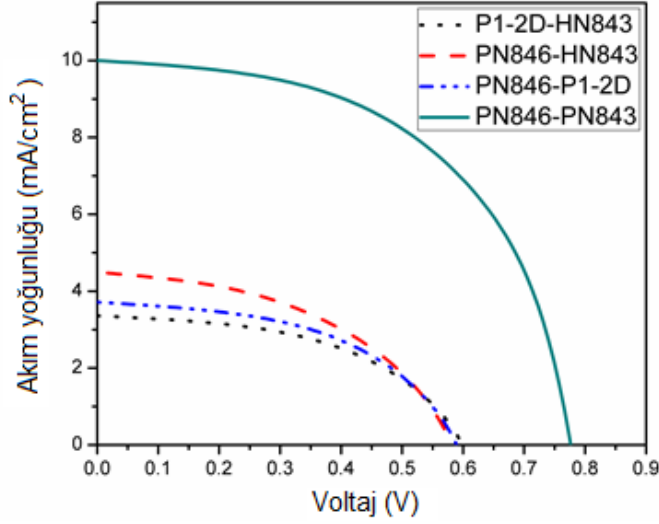
En düşük V_{oc}, PHN843 fotoanotundan elde edilmiştir. Bu fotoanotta seri direnç yüksekken şönt direnci düşük olmuştur. Yüksek seri direnç muhtemelen 1D çubuk benzeri çokkristal yapılardaki tane sınırlarından kaynaklanmıştır. Anatazin iletken bandı rutilinkinden 0,2 V daha negatif olduğundan, anatazda rutilden daha büyük bir maksimum fotovoltaj elde edilebilir. Rutil yapı anataz yapısıyla karşılaştırılabilir V_{oc}'ye sahip olduğu bildirilmiş olmasına rağmen, PHN843 fotoanotunun V_{oc}'si oluşturulan yedi DSSC arasında en düşük olmuştur. Düşük V_{oc} hem rutil içeriğinden hemde muhtemelen Fermi bandındaki elektron birikimini azaltan partiküllerin verimsiz temas noktalarından kaynaklanmıştır. Düşük I_{sc}'nin, fotoanotun FTO'ya yapışmasının yetersiz olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

P1-2D fotoanotu, anataz kristal yapısına rağmen, daha düşük akım ve daha yüksek voltaj değerleri göstermiştir. Yine de bu fotoanotta seri direnç artmıştır. 1 ve 2 D nano partiküllerin

etrafındaki 0D nanopartikülleri, daha büyük miktarda boya Emilimi olmasına rağmen, tane sınırları nedeniyle I_{sc} 'yi azaltmıştır. Ancak, anataz kristal yapısı PHN843 fotoanotu ile karşılaştırıldığında daha yüksek voltaj sağlamıştır. PN116 fotoanotunun I-V performansında akım değeri P1-2D fotoanotuna göre yükselirken, V_{oc} benzer bir değerde kalmıştır. Rutil ilavesi, sinerjik etki ile anataz fotoanotlarının foto-akımını ve toplam güneş dönüşüm verimini önemli ölçüde arttırmıştır. Bu fotoanot, PN843 fotoanotu ile karşılaştırıldığında, I_{sc} 'nin biraz artışı ve V_{oc} 'in biraz azalması dışında benzer sonuçlara sahip olması nedeniyle Brukit fazının, enerji dönüşüm performansı üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığı sonucuna varılabilir. PN843 fotoanotu DSSC'ler arasında, maksimum değerlerle teorik değerler arasında çok fark olduğunu gösteren en düşük FF'yi göstermiştir. Açıkça görüleceği üzere, en yüksek J_{sc} ve V_{oc} yüksek miktarda anataz nanopartikülleri içeren fotoanotlardan elde edilmiştir. Bu durum anataz nano partiküllerinin üstün bir yük taşıyıcı olarak görev aldığını göstermiştir. Ancak, fotoanot oluşturma yöntemi de önemlidir. Aynı tozdan fakat üç farklı fotoanot (Gratzel yaklaşımıyla hazırlanmış fotoanot, Pechini yöntemiyle hazırlanmış fotoanot ve Gratzel yaklaşımıyla hazırlanıp $TiCl_4$ ile muamele edilmiş fotoanot) arasında bir karşılaştırma yapıldığında, en yüksek akım, PN846-t fotoanotundan elde edilmiştir. Bu fotoanot uygulamadan önce ve sonra $TiCl_4$ ile muamele edilen fotoanottur. $TiCl_4$ ile muamelenin, yüzey pozitif yüklenmesinden dolayı V_{oc} için çok önemli olduğu bildirilmiştir. Wang vd. (2012). Ancak, $TiCl_4$ ile muamele edilmiş fotoanotun V_{oc} 'si, muamele edilmemiş fotoanota kıyasla daha düşük olmuştur. Bu, muhtemelen $TiCl_4$ 'ün yüksek aktivitesinden dolayı muamele çözeltisindeki partiküllerin topaklanmasından kaynaklanmıştır. Gratzel yaklaşımıyla hazırlanmış fotoanot, Pechini yöntemiyle hazırlanmış fotoanota kıyasla daha yüksek performans göstermiş olmasına rağmen Pechini yöntemiyle hazırlanmış fotoanot daha yumuşak ve kolay uygulanabilir olmuştur. Hem Gratzel yaklaşımıyla hazırlanmış fotoanot hemde Pechini yöntemiyle hazırlanmış fotoanot, muamele görmüş fotoanota kıyasla daha yüksek V_{oc} göstermiştir. DSSC'lerde belirli bir şarj yoğunluğunda V_{oc} 'deki artış, Fermi seviyesinin yukarı doğru kayması anlamına gelir. Zhu vd. (2006). Macunların yüksek anataz içeriği fotoanotlarda yüksek voltajla sonuçlanmıştır. Bu muhtemelen, fotoanotta büzülmenin bir sonucu olan tozların topaklanması nedeniyle.

Şekil 48 kompozit macunlar kullanılarak iki katmanlı fotoanotlar tarafından oluşturulan DSSC'lerin J-V eğrilerini göstermektedir. 1 cm^2 uygulama alanı olan DSSC'lerin güneş simülatörü ile ölçülen enerji dönüşüm verileri Tablo 14'te gösterilmiştir. İki tabakalı P1-2D ve PHN843 kompozit macunlar tarafından oluşturulan DSSC'nin J-V eğrisi, bütün DSSC'ler arasında en düşük olanıdır. J-V verileri ile hesaplanan FF, bu DSSC için düşük bir değer vermiştir. Düşük şönt direnci ve yüksek seri direnci, düşük FF için iki önemli sonuçtur. Düşük V_{oc} , kompozitin rutil içeriğinin yüksek olmasından kaynaklanmış olabilir. Düşük J_{sc} ,

rutil fazın yüksek ışık saçılma yeteneğine rağmen, yüksek rutil içeriğinin ve partikülleri arasındaki düşük etkileşimin bir sonucu olarak kabul edilmiştir.



Şekil 48. Kompozit macunlar kullanılarak iki katmanlı fotoanotlar kullanılarak oluşturulan DSSC'lerin J-V değişim eğrileri.

Tablo 14. 1 cm² uygulama alanı olan kompozit fotoanotlardan oluşturulmuş DSSC'lerin performans verileri.

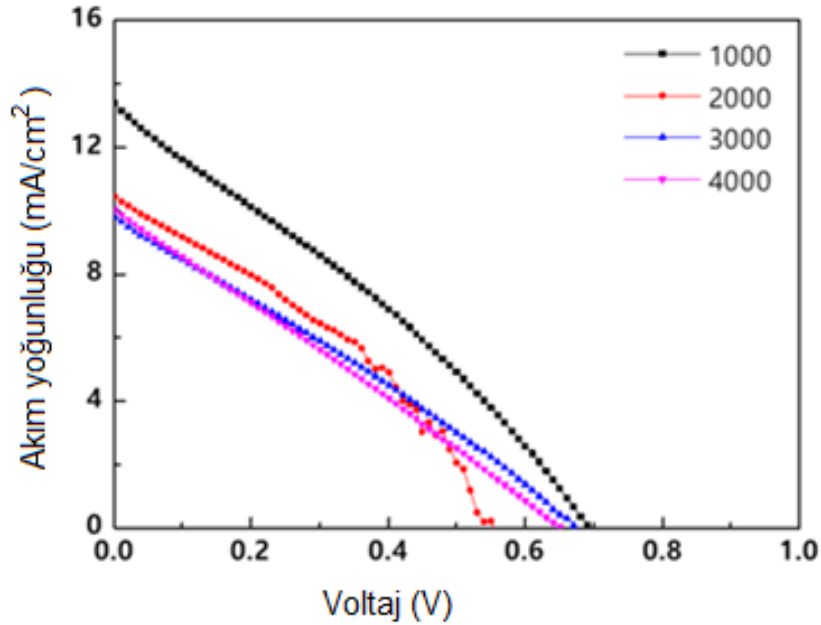
Kompozit fotoanotlar	V _{oc} (V)	J _{sc} mA(cm ²)	V _{max} (V)	I _{max} (mA)	FF (%)	Verimlilik (%)
PN846-PHN843	0,58	4,58	0,47	2,65	48	1,24
PN846-P1-2D	0,63	3,71	0,48	2,29	47	1,09
PN846-PN843	0,78	9,72	0,56	7,61	56	4,26
P1-2D-PHN843	0,60	3,36	0,41	2,41	49	0,99

4.7 Katı Hal Perovskit DSSC Özellikleri

Katı hal perovskit esaslı DSSC'ler Bölüm 3.3.2'de belirtildiği gibi spin kaplama yapılarak hazırlanmıştır. İlk önce spin kaplama koşullarının oluşturulan DSSC'lerin enerji dönüşüm verimliliğine etkisi incelenmiştir.

4.7.1 Spin kaplama koşullarının enerji dönüşüm verimliliğine etkisi

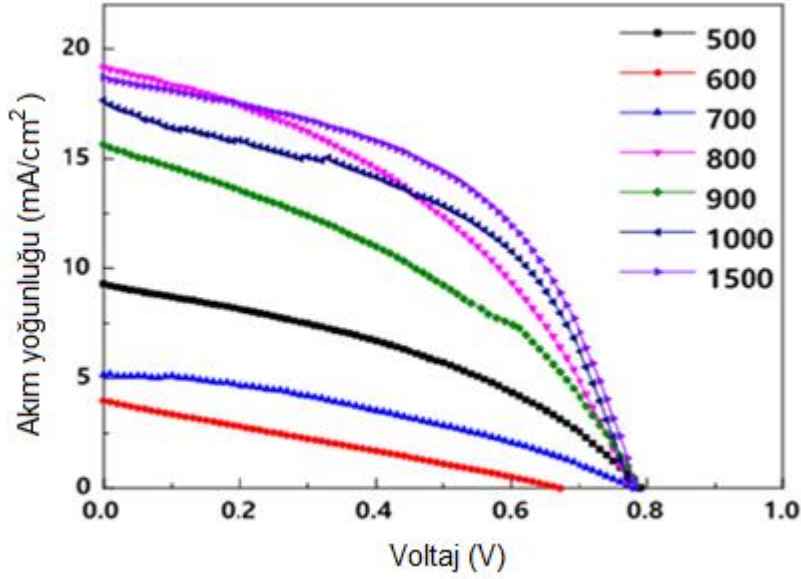
Tek DSSC'de enerji dönüşüm verimliliği, V_{oc} , J_{sc} , ve FF ile ölçülmüştür. Farklı hızlarda (1000, 2000, 3000, ve 4000 dev/dak) spin kaplama yapılarak TiO_2 katmanı oluşturulup DSSC'ler üretilmiştir. Şekil 49'da spin kaplamanın hızına bağlı olarak katı hal perovskit DSSC'nin akım – voltaj (I-V) testlerinden elde edilen J-V değişim eğrileri gösterilmiştir.



Şekil 49. Farklı hızlarda yapılan spin kaplamalarla oluşturulan katı hal perovskit DSSC'lerin J-V değişim eğrileri.

1000 dev/dak hızla oluşturulan DSSC'de $V_{oc} = 0,69$ V, $J_{sc} = 13,40$ mA/cm², FF = 0,30, ve verimlik %2,76 olarak bulunmuştur. 2000 dev/dak hızla oluşturulan DSSC'de $V_{oc} = 0,55$ V, $J_{sc} = 10,45$ mA/cm², FF = 0,36, verimlik ise %2,06 olarak hesaplanmıştır. 3000 dev/dak hızla oluşturulan DSSC'de ise $V_{oc} = 0,67$ V, $J_{sc} = 9,80$ mA/cm², FF = 0,28, ve verimlik %1,82 olarak ölçülmüştür. 4000 dev/dak hızla oluşturulan DSSC'de ise $V_{oc} = 0,65$ V, $J_{sc} = 10,05$ mA/cm², FF = 0,26, ve verimlik %1,71 olarak en düşük sonuç elde edilmiştir. Bu sonuçlar hedeflenen enerji dönüşüm verimliliğinin (%10) çok altında kalmıştır. En iyi sonuç 1000 dev/dak hızda elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre 1000 dev/dak'dan daha düşük hızlarda ve 1500 dev/dak hızında spin kaplama yapılarak DSSC'ler üretilmiştir. Şekil 50'de 500, 600, 700, 800, 900,

1000, 1500 dev/dak hızlarında spin kaplama yapılarak oluşturulan DSSC'lerin J-V değişim eğrileri gösterilmiştir. DSSC'lerin performans sonuçları Tablo 15'de verilmiştir.



Şekil 50. Düşük hızlarda yapılan spin kaplamalarla oluşturulan katı hal perovskit DSSC'lerin J-V değişim eğrileri.

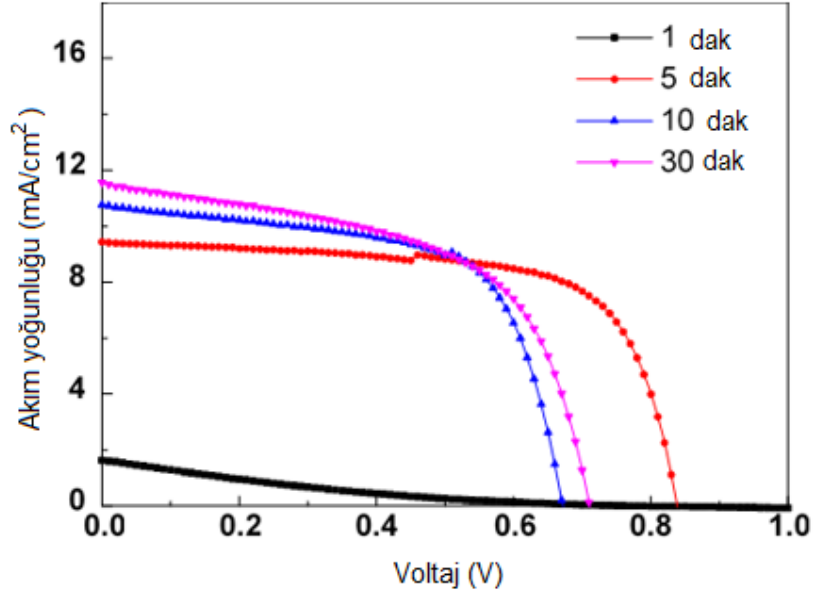
Tablo 15. Düşük hızlarda yapılan spin kaplamayla oluşturulan DSSC'lerin performans verileri.

Spin kaplama hızı (dev/dak)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	Verimlilik (%)
500	0,79	9,30	0,39	2,86
600	0,67	3,96	0,26	0,68
700	0,78	5,15	0,36	1,44
800	0,77	19,20	0,42	6,18
900	0,79	15,60	0,40	4,97
1000	0,77	17,60	0,48	6,59
1500	0,78	18,75	0,50	7,36

Bu sonuçlar 500~700 dev/dak hızlarda yapılan spin kaplama sonucu oluşturulan DSSC'lerde projede tutturulması hedeflenen verimliliğe (%10) ulaşmaktan çok uzak olduğu görülmüştür. Fakat 800~1500 dev/dak hızlarda oluşturulan DSSC'lerde projede hedeflenen verimlilik değerine yakın verimlilikler elde edilmiştir.

4.7.2 Isıl işlem sürelerinin enerji dönüşüm verimliliğine etkisi

Şekil 51'de 100 °C'de farklı sürelerde ısıtılarak oluşturulan DSSC'lerin J-V değişim eğrileri gösterilmiştir. DSSC'lerin performans sonuçları Tablo 16'da verilmiştir.



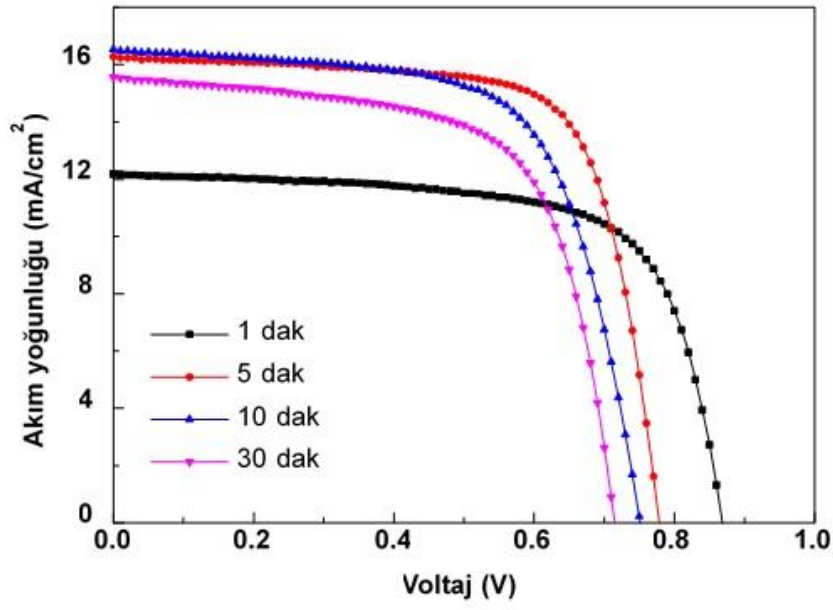
Şekil 51. 100 °C'de farklı sürelerde ısıtılarak oluşturulan katı hal perovskit DSSC'lerde J-V değişim eğrileri.

Tablo 16. 100 °C'de farklı sürede ısıtılarak oluşturulan katı hal perovskit DSSC'lerin performans verileri.

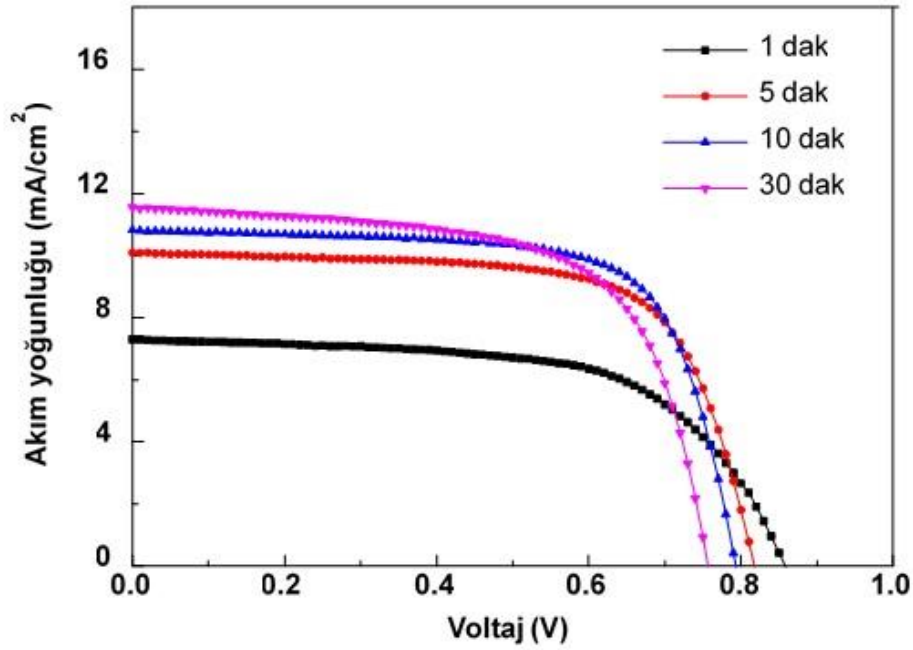
Isıl işlem süresi (dak)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm²)	FF	Verimlilik (%)
1	0,81	1,64	0,15	0,20
5	0,84	9,45	0,68	5,40
10	0,67	10,8	0,64	4,64
30	0,71	11,6	0,56	4,64

4.7.3 Katkı maddelerinin enerji dönüşüm verimliliğine etkisi

DSSC'lerin enerji dönüşüm verimliliğini arttırmak için katkı maddelerinin kullanılmasına karar verilmiştir. Bu doğrultuda NH_4X ($X = I, Br, ve Cl$) katkı maddeleri perovskit sıvıya 0,1 M ve 0,3 M olarak eklenmiştir. Daha sonra 1, 5, 10, ve 30 dakika süreyle 100 °C'de ısıtılarak uygulanmıştır. Farklı katkı maddeleri içeren perovskit katı hal DSSC'lerin I-V testleri yapılmıştır. 0,1 M ve 0,3 M NH_4I katkılanmış katı hal perovskit esaslı DSSC'lerin J-V değişim eğrileri sırasıyla Şekil 52 ve Şekil 53'de gösterilmiştir. Tablo 17'de NH_4I katkısıyla oluşturulan katı hal perovskit DSSC'lerin performans değerleri verilmiştir.



Şekil 52. 0,1 M NH_4I katkılanmış katı hal perovskit DSSC'lerin farklı sürelerde elde edilen J-V değişim eğrileri.



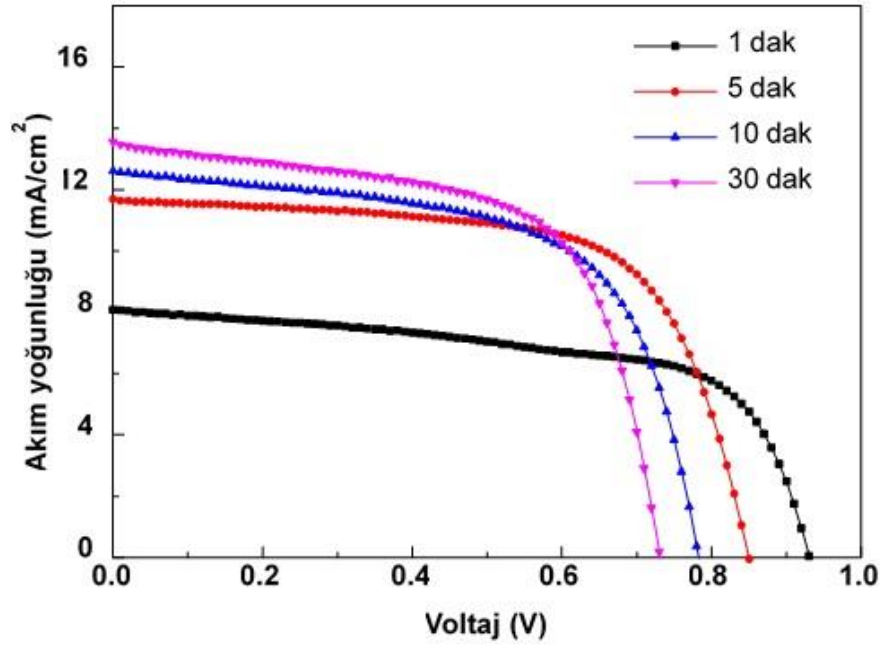
Şekil 53. 0,3 M NH_4I katkılanmış katı hal perovskit DSSC'lerin farklı sürelerde elde edilen J-V değişim eğrileri.

Tablo 17. NH_4I katkılanmış katı hal perovskit DSSC'lerin performans verileri.

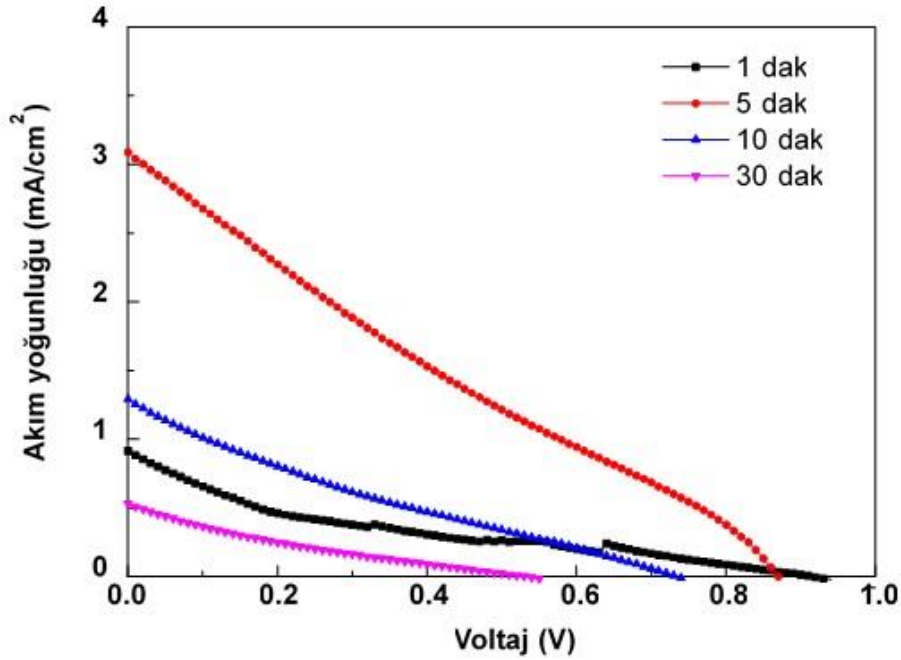
Isıl işlem süresi (dak)	NH_4I katkısı	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	Verimlilik (%)
1	0,1 M	0,86	12,2	0,67	7,31
5		0,78	16, 5	0,72	9,13
10		0,75	16,5	0,66	8,20
30		0,71	15,6	0,66	7,31
1	0,3 M	0,86	7,31	0,62	3,87
5		0,82	10,1	0,69	5,72
10		0,79	10,8	0,70	6,06
30		0,76	11,6	0,65	5,67

Şekil 52 ve Şekil 53'de görülen I-V değişim eğrilerine ve Tablo 17'deki performans değerlerine bakıldığında 0,1 M NH_4I katkısının 0,3 M NH_4I katkısından daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. En yüksek verimlilik (%9,13) 0,1 M NH_4I katkısıyla 5 dakika sürede test edilen DSSC'de elde edilmiştir. Bu verimlilik değeri hedeflenen değere çok yakın olmasına rağmen hala düşük kalmıştır.

0,1 M ve 0,3 M NH_4Br katkılanmış katı hal perovskit esaslı DSSC'lerin J-V değişim eğrileri sırasıyla Şekil 54 ve Şekil 55'de gösterilmiştir. Tablo 18'de oluşturulan katı hal perovskit DSSC'lerin performans değerleri verilmiştir.



Şekil 54. 0,1 M NH₄Br katkılanmış katı hal perovskit DSSC'lerin farklı sürelerde elde edilen J-V değişim eğrileri.



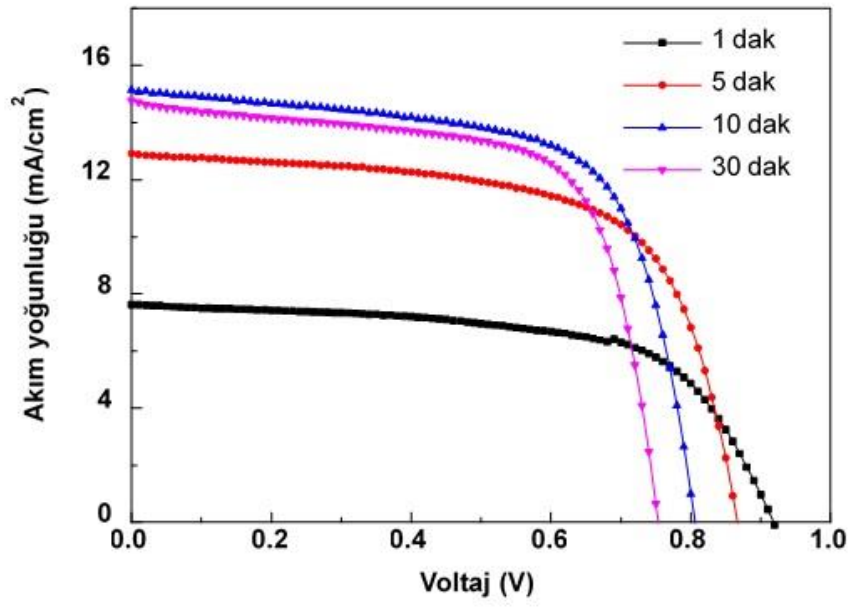
Şekil 55. 0,3 M NH₄Br katkılanmış katı hal perovskit DSSC'lerin farklı sürelerde elde edilen J-V değişim eğrileri.

Tablo 18. NH₄Br katkılanmış katı hal perovskit DSSC'lerin performans verileri.

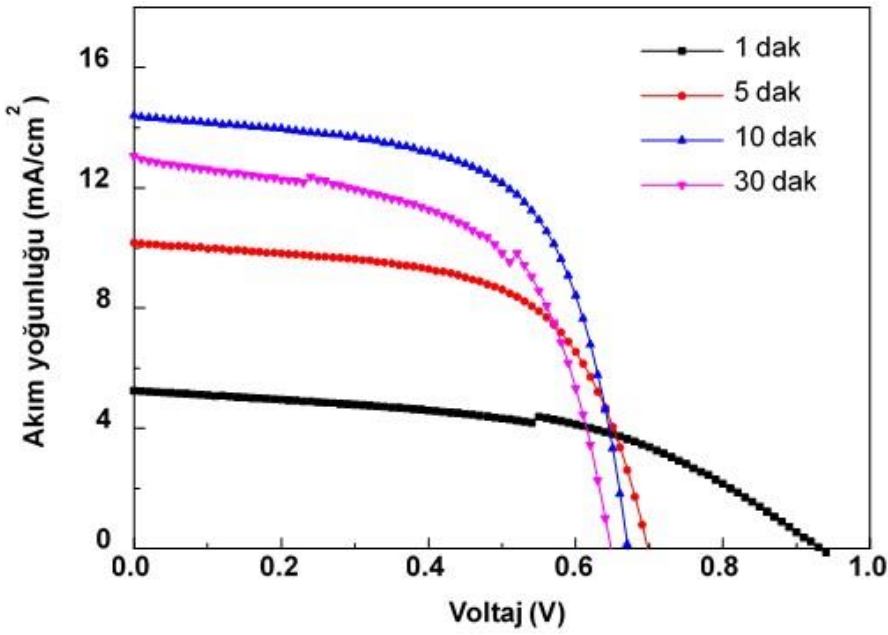
Isıl işlem süresi (dak)	NH ₄ Br katkısı	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	Verimlilik (%)
1	0,1 M	0,93	8,08	0,62	4,69
5		0,85	11,7	0,66	6,57
10		0,78	12,6	0,62	6,10
30		0,73	13,6	0,63	6,23
1	0,3 M	0,91	0,91	0,19	0,15
5		0,87	3,09	0,23	0,61
10		1,29	0,73	0,20	0,19
30		0,53	0,53	0,18	0,05

Şekil 54 ve Şekil 55'de görülen I-V değişim eğrilerine ve Tablo 18'deki performans değerlerine bakıldığında 0,1 M NH₄Br katkısının 0,3 M NH₄Br katkısından daha iyi sonuçlar gösterdiği görülmüştür. 0,1 M NH₄Br katkısıyla oluşturulan DSSC'lerde yaklaşık %6 verimlilik elde edilmişken 0,3 M NH₄Br katkısıyla oluşturulan DSSC'lerde %1'i bile geçmeyen çok düşük verimlilikler elde edilmiştir. En yüksek verimlilik (%6,57) 0,1 M NH₄Br katkısıyla 5 dakika sürede test edilen DSSC'de elde edilmiştir. Verimlilik değerleri NH₄I katkısıyla oluşturulan DSSC'lerden çok daha düşük olmuştur.

0,1 M ve 0,3 M NH₄Cl katkılanmış katı hal perovskit esaslı DSSC'lerin J-V değişim eğrileri sırasıyla Şekil 56 ve Şekil 57'de gösterilmiştir. Tablo 19'da oluşturulan katı hal perovskit DSSC'lerin performans değerleri verilmiştir.



Şekil 56. 0,1 M NH_4Cl katkılanmış katı hal perovskit DSSC'lerin farklı sürelerde elde edilen J-V değişim eğrileri.



Şekil 57. 0,3 M NH_4Cl katkılanmış katı hal perovskit DSSC'lerin farklı sürelerde elde edilen J-V değişim eğrileri.

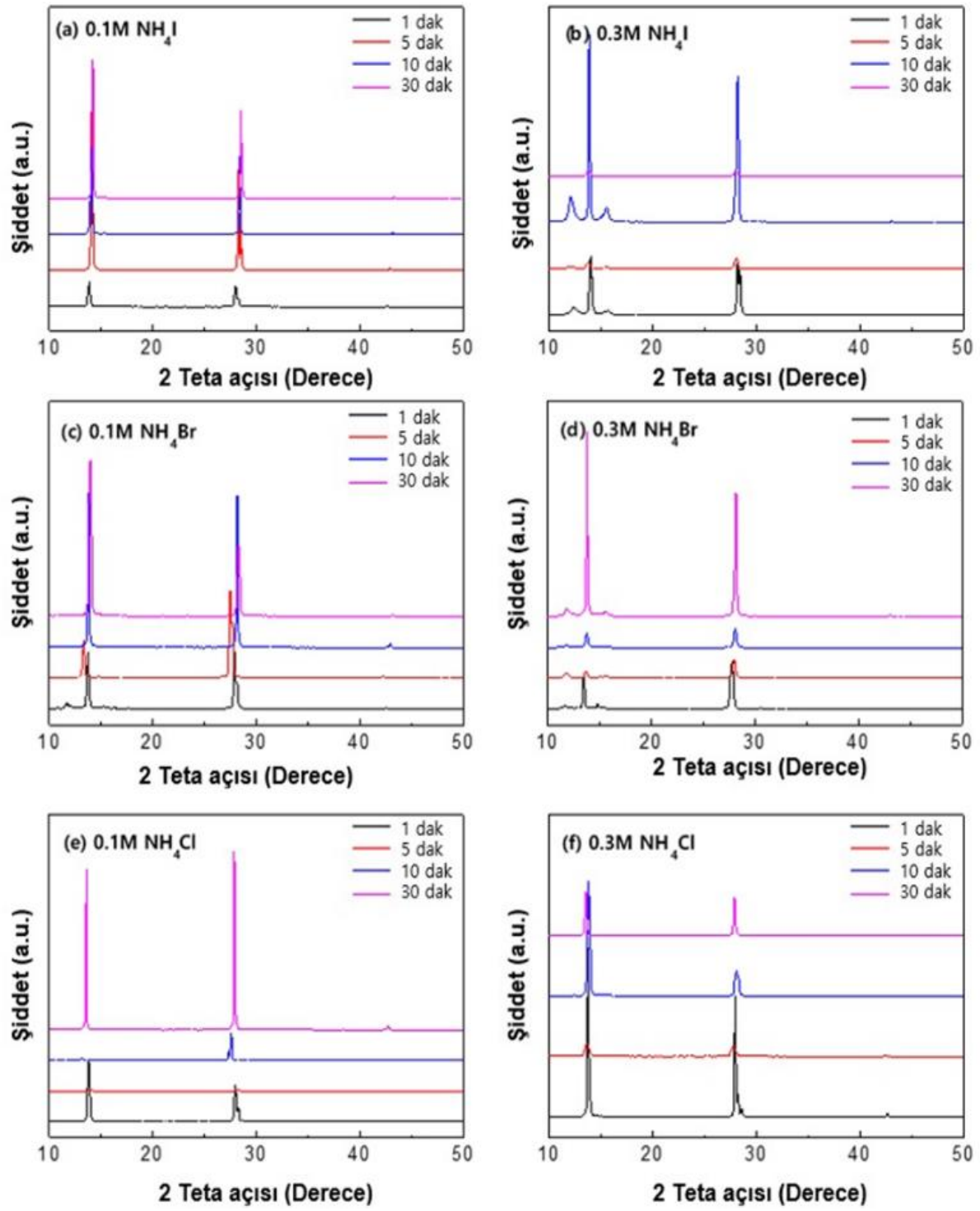
Tablo 19. NH_4Cl katkılanmış katı hal perovskit DSSC'lerin performans verileri.

Isıl işlem süresi (dak)	NH_4Cl katkısı	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	Verimlilik (%)
1	0,1 M	0,92	7,63	0,63	4,42
5		0,87	12,9	0,65	7,30
10		0,80	15,1	0,67	8,13
30		0,75	14,8	0,68	7,56
1	0,3 M	0,93	5,25	0,51	2,49
5		0,70	10,2	0,61	4,36
10		0,67	14,4	0,63	6,13
30		0,64	13,1	0,60	5,11

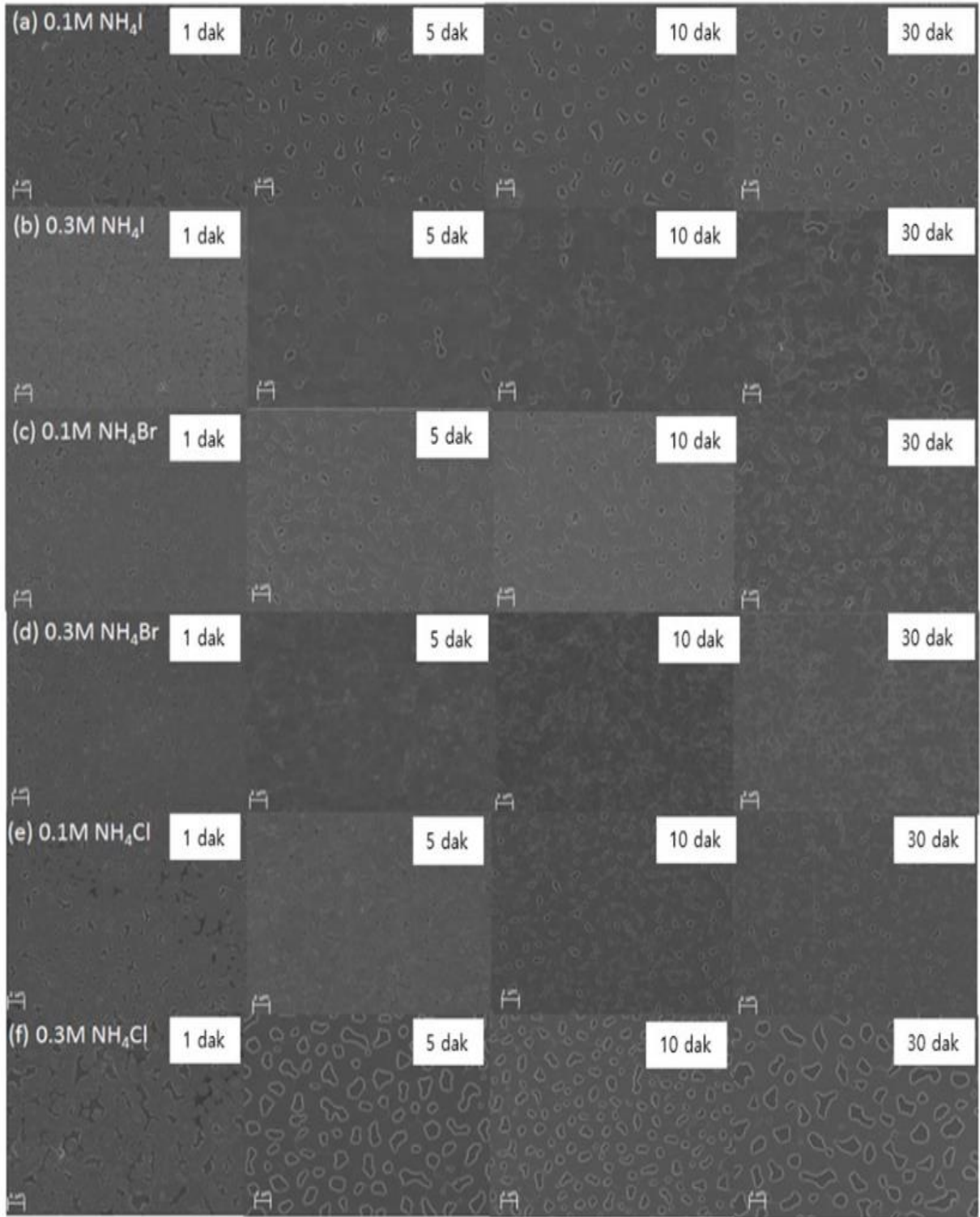
Şekil 56 ve Şekil 57'de görülen J-V değişim eğrilerine ve Tablo 19'daki performans değerlerine bakıldığında 0,1 M NH_4Cl katkısının 0,3 M NH_4Cl katkısından daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. 0,1 M NH_4Cl katkısıyla oluşturulan DSSC'lerde %8'in üzerinde verimlilik elde edilmişken 0,3 M NH_4Cl katkısıyla oluşturulan DSSC'lerde verimlilik en fazla %6,13 olmuştur. NH_4Cl katkısıyla oluşturulan DSSC'lerde en yüksek verimlilik (%8,13) 0,1 M NH_4Br katkısıyla 10 dakika sürede test edilen DSSC'de elde edilmiştir. NH_4Cl katkısıyla oluşturulan DSSC'lerdeki verimlilik değerleri NH_4Br katkısıyla oluşturulan DSSC'lerden daha fazla olmasına rağmen NH_4I katkısıyla oluşturulan DSSC'lerden daha düşük olmuştur.

Bu sonuçlar perovskit DSSC'lerin oluşturulmasında NH_4X (X= I, Br, ve Cl) katkı maddelerinin kullanılmasının katkı yapılmadan oluşturulan perovskit DSSC'lere göre daha iyi verimlilik verdiğini, kullanılan katkı malzemeleri içinde en iyi verimliliğin NH_4I ' den elde edildiğini ve katkı malzemesinin miktarının 0,1 M'dan 0,3 M'a artırılmasının verimliliği azalttığını ortaya çıkarmıştır. Fazla katkı malzemesi ana kristal yapı olan perovskit kristal yapısını bozduğu için DSSC'nin verimliliğini düşürmüştür.

Katkılı olarak hazırlanmış olan kat perovskit katmanların XRD desenleri ve SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 58 ve 59'da gösterilmiştir.



Şekil 58. Farklı katkı malzemeleri kullanılarak ve farklı sürelerde ısıtılma tabi tutularak hazırlanan perovskit katmanların XRD desenleri.



Şekil 59. Farklı katkı malzemeleri kullanılarak ve farklı sürelerde ısıtılma tabi tutularak hazırlanan perovskit katmanların SEM görüntüleri.

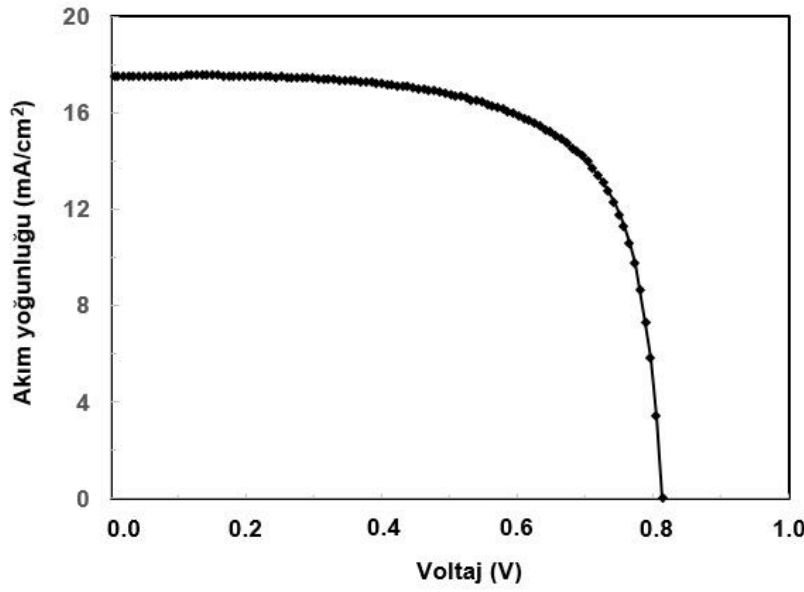
Şekil 58'de perovskit katmanının oluştuğu kristal fazları gösteren XRD desenleri verilmiştir. Elde edilen XRD desenlerinde 14 ve 28°'de perovskit'e ait olan (100) ve (200) pikleri net olarak görülmüştür. Farklı katkı türü veya ısıtma işlem süreçlerinde de aynı piklerin görülmesi her süreç sonunda perovskit kristalinin oluştuğunu ortaya koymuştur. Daha sonra yapılan enerji dönüşüm verimlilik ölçümlerinde daha iyi kristallik gösteren perovskit katmanlarında daha iyi DSSC performansı gözlemlenmiştir.

Şekil 59'da perovskit katmanlarının yüzey SEM fotoğrafları gösterilmiştir. NH_3I katkısı yapıldığı zaman 0,3M ve 5 dakika ısıtma işleminden sonra en homojen morfoloji elde edilmiştir. NH_4Br katkısı kullanıldığı zaman ise 0,1M ve 5 dakikada en iyi faz oluştuğu düşünülmektedir. NH_4Cl katkısı kullanıldığında 0,3M'da en büyük pinholler oluşmuştur. En iyi morfoloji ise 0,1M ve 5 dakikada elde edilmiştir.

4.7.4 Çalışma elektrotu oluşturma yönteminin enerji dönüşüm verimliliğine etkisi

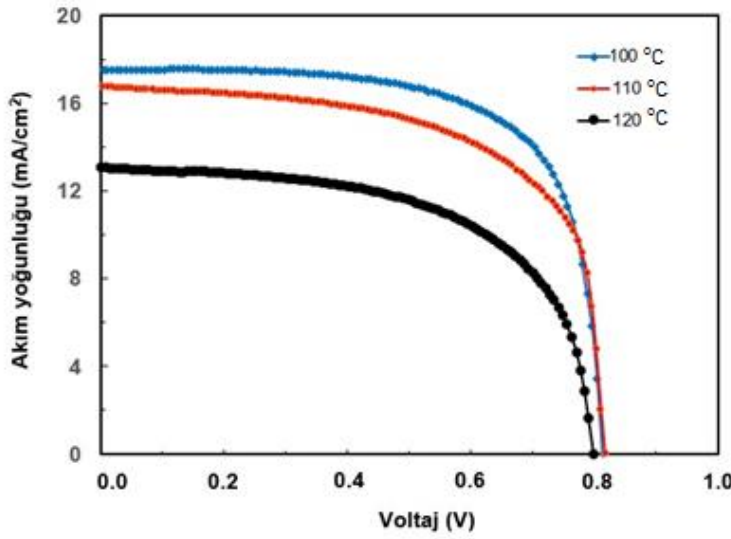
Katı hal perovskit DSSC'lerin verimliliğini arttırmak ve hedeflenen verimlilik değerine ulaşmak için çalışma elektrodunun oluşturulmasında da bazı değişikliklerin yapılmasına karar verilmiştir. Bu doğrultuda önce alt katmanı oluşturmak için el baskı yöntemi kullanılmış ve bu katmanın üzerine mezogözenekli bir katman oluşturmak bakımından spin kaplama yapılmıştır. Bu tasarımla birlikte akım değerinde oluşacak artışın olması beklenmiştir. Akımdaki artışı da gözenekli katmanda daha çok boya dolumuna bağlamak mümkün olabilecektir. Ayrıca gözenekli katman sayesinde saçılma da artmış olacaktır. Dolayısıyla ışıktan faydalanma miktarı da artmış olacaktır. Bu saçılma etkisi hücrenin V_{oc} artışına neden olabilir. Çünkü saçılma ile birlikte fermi seviyesinde daha çok elektron biriktirmek mümkün olacaktır. Alttaki yoğun katman sayesinde direnç düşer ve akım ve voltaj artar. Ayrıca bu yoğun katmanla yarıiletken film içerisinde yük yayılımı da artar. Birde iri taneli gözenekli yapıda seri direnç tane sınırlarının azalmasıyla azalır. Bu da akım artışına katkıda bulunur. Yoğun alt katman sayesinde düşen şant direnci de V_{oc} 'nin artışına yardımcı olur.

El baskı yöntemi kullanılarak hazırlanmış yoğun alt katmanın üzerine spin kaplama yöntemiyle mezogözenekli perovskit katmanı oluşturulduktan sonra 100 °C'de 5 dakika bekleyerek ısıtma işlemi yapılmış DSSC'nin enerji dönüşüm verimliliği % 10,05 olarak bulunmuştur. Elde edilen bu verimlilik değeriyle projede tutturulması hedeflenen verimlilik değerine ulaşılmıştır. Bu DSSC'nin J_{sc} değeri 16,2 mA/cm², V_{oc} değeri 0,85 V, ve FF değeri 0,73 olarak hesaplanmıştır. Şekil 60'da bu DSSC'nin J-V değişim eğrisi gösterilmiştir.



Şekil 60. 100 °C'de ısıtılmış katı hal perovskit DSSC'nin J-V değişim eğrisi.

Katı hal perovskit DSSC'lerin verimliliğini daha da arttırmak bakımından el baskı yöntemi kullanılarak hazırlanmış alt katmanın üzerine 0,1 M NH_4I katkılı malzemeye spin kaplama yöntemiyle mezogözenekli perovskit katmanı oluşturulmuştur. Oluşturulan katmana daha sonra 100, 110, ve 120 °C'de 5 dakika bekleyerek ısıtılmış işlem yapılmıştır. 100 °C'de ısıtılmış işlem yapılmış DSSC'nin enerji dönüşüm verimliği %10,3 olarak ölçülmüştür. Bu değer hedeflenen verimliliğin elde edildiğinin açık bir göstergesidir. 110 °C'de ısıtılmış işlem yapılmış olan DSSC'nin enerji dönüşüm verimliği % 10,1 olarak ölçülmüştür. 120 °C'de ısıtılmış işlem yapılmış DSSC'nin verimliği ise % 7,3 olarak hesaplanmıştır. Isıtılmış sıcaklığı arttırıldıkça verimlilikte görülen azalma perovskit katmanın yük taşıyıcı dinamiğindeki değişikliğe atfedilmiştir. Oluşturulan DSSC'lerin J-V değişim eğrileri Şekil 61'de gösterilmiştir. Farklı sıcaklıklarda ısıtılmış işlem yapılmış NH_4I katkılanmış katı hal perovskit DSSC'nin performans değerleri de Tablo 20'de verilmiştir.



Şekil 61. Farklı sıcaklıklarda ısıtılmış işlem yapılmış NH_4I katkılanmış katı hal perovskit DSSC'lerin J-V değişim eğrileri.

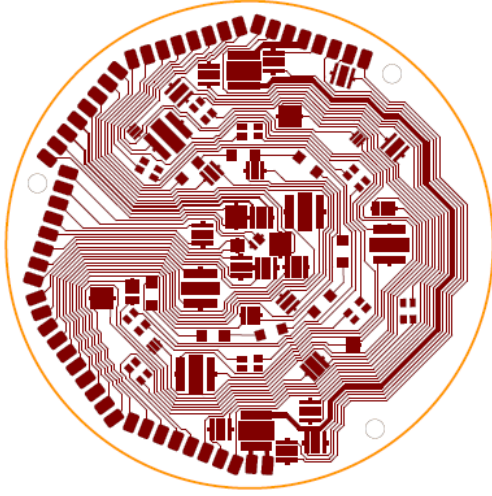
Tablo 20. Farklı sıcaklıklarda ısıtılmış işlem yapılmış NH_4I katkılanmış katı hal perovskit DSSC'nin performans verileri.

Isıl işlem sıcaklığı (°C)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	Verimlilik (%)
100	0,83	17,4	0,72	10,3
110	0,83	16,7	0,73	10,1
120	0,79	13,1	0,71	7,3

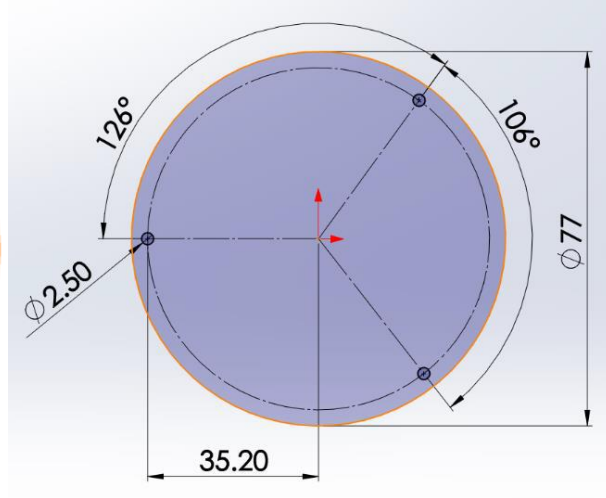
4.8 Çokfonksiyonlu Analizatörün İmalı

4.8.1 Baskı Devre Kartının (PCB) tasarımı

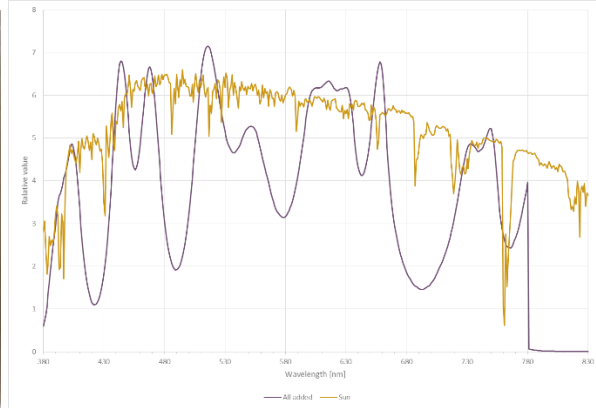
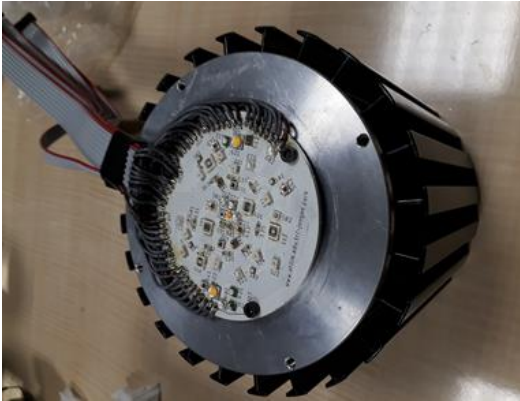
Bir ışık kaynağı oluşturmak için seçilen ışık saçan diyotlar (LED'ler) metal PCB üzerinde lehimlenmiştir. Bütün LED'ler, artı ve eksi yan yana olacak şekilde eşit aralıklarla yerleştirilmiştir. LED'ler arasındaki bağlantılar, metal PCB'nin yüzeyindeki bakır katmanlarla tamamlanmıştır. LED'ler altı gruba ayrılmış ve her grup bakır kablo ile harici bir kontrolöre bağlanmıştır. Bakır kablolar metal PCB'nin yan tarafında lehimlenmiştir. Şekil 62'de PCB tasarımı gösterilmiştir. Ayrıca, PCB'yi alüminyum soğutucunun üstüne sabitlemek için, Şekil 63'te görüldüğü gibi birbirine eşit mesafede üç delik açılmıştır. Hazırlanan LED kartı ve soğutucu Şekil 64'de gösterilmiştir.



Şekil 62. PCB tasarımı.



Şekil 63. PCB montaj deliklerinin tasarımı.



Şekil 64. LED kartının ve alüminyum soğutucunun fotoğrafı ve ışıkların dalgaboyutları

4.8.2 Güç kaynağı

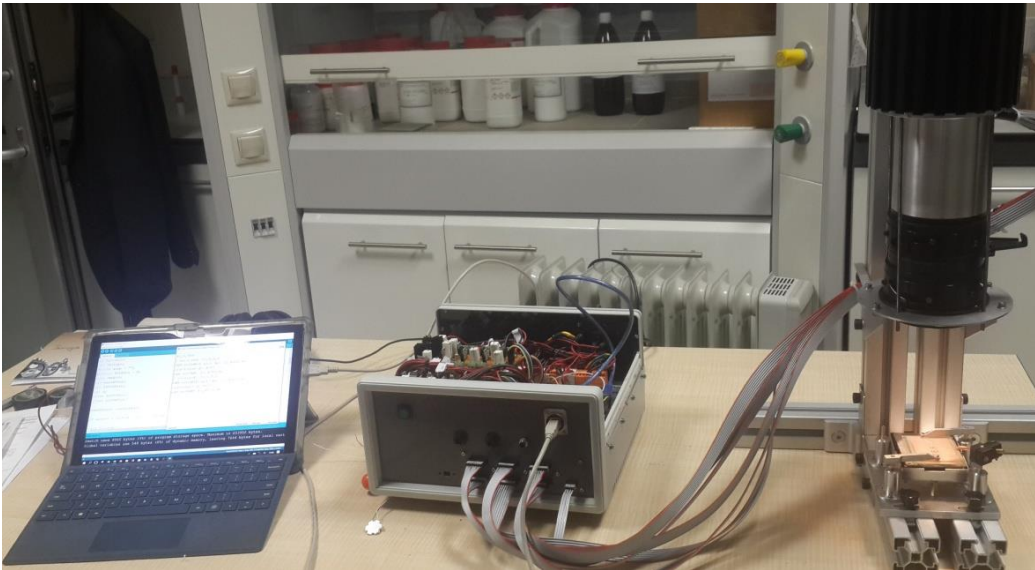
Monte edilen LED'leri açıp kapatmak için altı güç kaynağı olan bir elektrik kontrolörü tasarlanmıştır. Plastik bir kutuda, küçük bir boyuta ulaşmak için üç adet güç kaynağı çift katlı olarak dizilmiştir. Bir bilgisayara bağlanması için güç kaynağı kutusuna Arduino MEGA yerleştirilmiştir. Şekil 65 oluşturulan güç kaynağının üstten görünüşünü göstermektedir.



Şekil 65. Oluşturulan güç kaynağının üstten görünüşü.

4.8.3 Analizatörün montajı

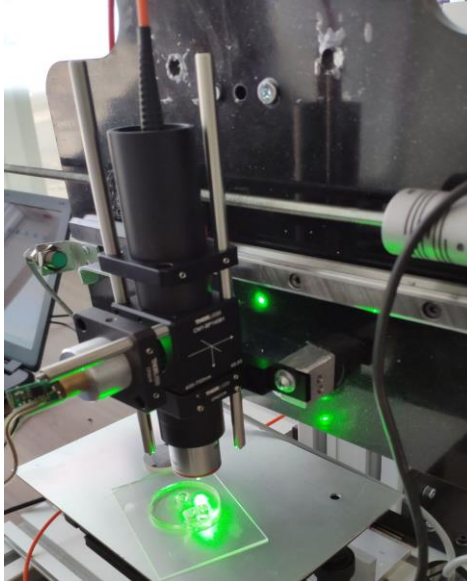
Şekil 66'da oluşturulan çokfonksiyonlu güneş simülatörünün genel görünümü gösterilmiştir. LED'lerin şiddeti bilgisayar tabanlı bir işletim yazılımı ile kontrol edilmiştir. Bu yazılım uygulanan voltaj ve akımı ölçmek için çalıştırılmıştır ve güneş pilinin ısısı, platformun altına koyulan bir sensörle ölçülmüştür.



Şekil 66. Oluşturulan LED esaslı çokfonksiyonlu güneş simülatörünün fotoğrafı.

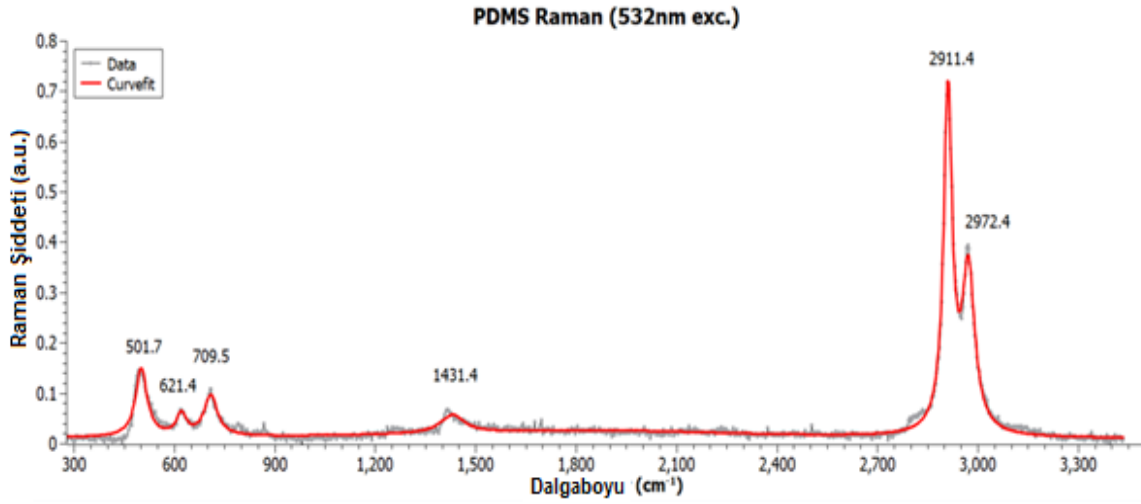
4.9 Raman Mikrospektrometresinin İmalı

Proje kapsamında sentezlenen nanoyapıların mikroyapısal özelliklerin incelenmesi için ev yapımı bir Raman mikrospektrometresi kullanılmıştır. Raman mikrospektrometresinin geliştirilmesinde gerçekleştirilen ilk adım sistemin tasarımıdır. Optik düzenekte kullanılan ayna, filtre, objektif konumları sistemin doğru sonuçlar vermesi için kritik önem taşımaktadır. Raman spektroskopi uygulamasında numune incelemelerindeki en zorlu konulardan birisi florasan taban ışımasıdır. Bu spektrometre sensörünün kısa zamanda doyuma ulaşmasına sebep olacağından elde edilecek sinyalin toplama süresini düşürmektedir. Dolayısıyla elde edilecek sinyaller kristal kalitesi ile doğru orantılı olduğundan özellikle kısa mesafe kristallenmenin olduğu numunelerde elde edilecek düşük genlikli Raman kaymalarının tespitini zorlaştırmaktadır. Bu durumu çözmek için standart Raman spektrometrelerinde bulunan optik tasarım geometrisi denenmiştir. Bu tasarımda 532 nm uyarıcı lazer 50/50 pelikül hüzme bölücü üzerinden 4x objektife gönderilirken geri yansıyan saçılım yine bölücü üzerinden toplayıcı lens ve fiber yardımı ile spektrometreye gönderilmektedir. Şekil 67’de bu tasarım geometrisi denemesi gösterilmiştir.



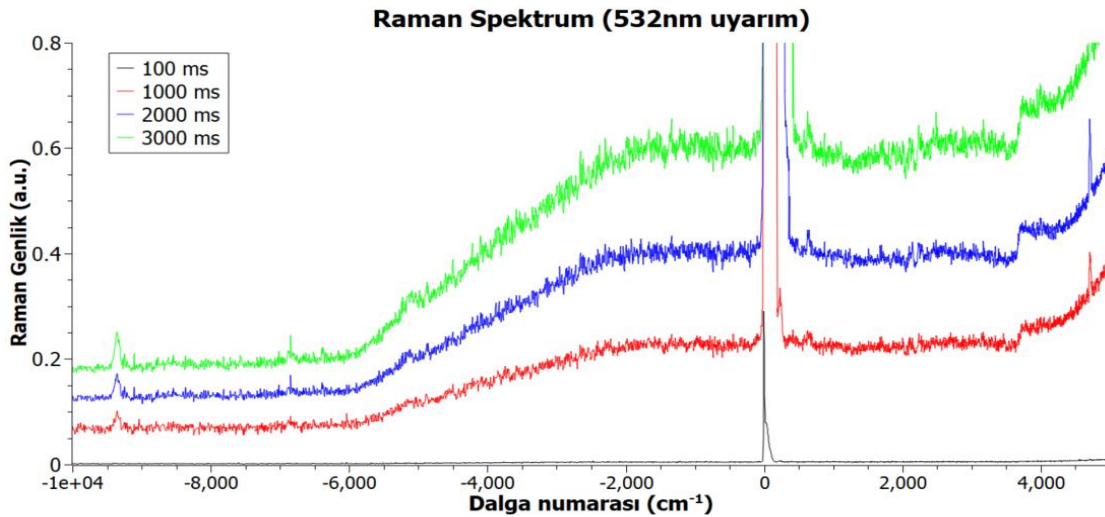
Şekil 67. Standart Raman spektrometre konfigürasyonu.

Şekil 68’de bu tasarım kullanılarak elde edilen PDMS kalibrasyon spektrumu verilmiştir. Burada $501,8\text{ cm}^{-1}$ de gösterilen tepe Si-O-Si simetrik gerilimi, $621,4\text{ cm}^{-1}$ de gösterilen tepe Si-O backbone, $709,5\text{ cm}^{-1}$ de gösterilen tepe Si-C simetrik gerilimi, $1431,4\text{ cm}^{-1}$ de gösterilen tepe CH_3 asimetrik eğilim, $2911,4\text{ cm}^{-1}$ de gösterilen tepe CH_3 simetrik gerilim, $2972,4\text{ cm}^{-1}$ de gösterilen tepe CH_3 asimetrik gerilim fonon imzalarıdır. Elde edilen kalibrasyon verileri literatürde verilen değerlerle tam bir uyumluluk göstermektedir. (Pistor vd., 2016; Rosales vd., 2017).



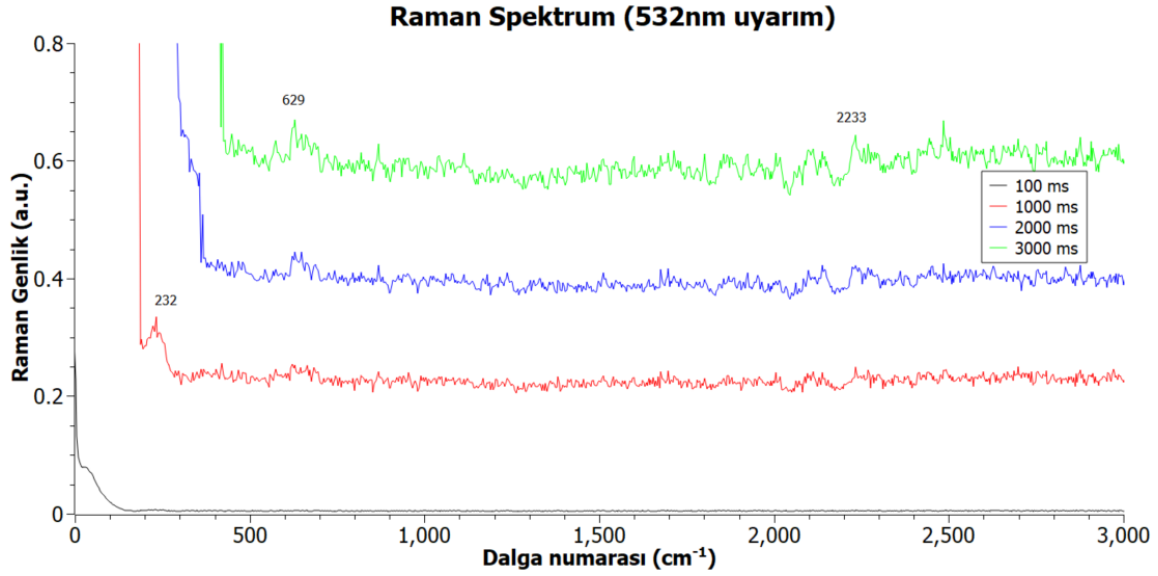
Şekil 68. Kalibrasyon Raman spektrumu.

Oluşturulan sistem kullanılarak Perovskit numunede Raman spektroskopi analizi yapılmıştır. Şekil 69'da alınan sonuçlar Stokes ve Anti-Stokes bölgeleri için verilmektedir. Aynı numuneden alınan bu sonuçlarda spektrometrenin sinyal toplama zamanı 100 ms'den 3000 ms'ye kadar değiştirilmiştir. Bunun sebebi Perovskitlerde elde edilen Raman kaymalarının küçük dalga boylarında olması ve bunun süper notch filtreden gelen sızıntılardan etkisini azaltmak içindir. Grafikte görüldüğü üzere eksi dalga numarası yan, Anti-Stokes bölgesinde henüz tanımlayamadığımız sinyallerin görülmesidir. (-5112 , -6814 , -9330 cm^{-1} gibi). Bu sinyallerin kristal yapısında olabilecek gerilimlerden kaynaklı fonon sıkışmalarının optik uyarım ile rahatlaması kaynaklı olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 69. Perovskit Raman spektrumu. 532 nm uyarım.

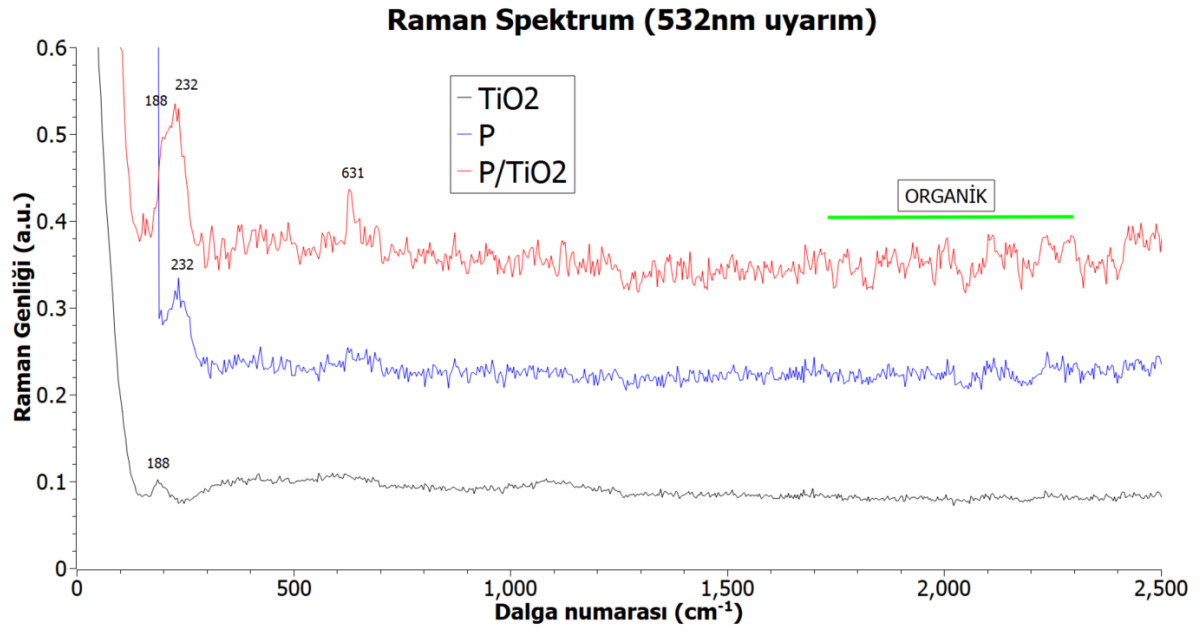
Şekil 70'te ise aynı sonuçların Stokes bölgesi gösterilmektedir. Burada 100 ms ışık toplamada yeterli sinyal elde edilemezken 1000 ms'de 232 cm^{-1} dalga numarasındaki sinyal görünmektedir. Toplama 2000 ve 3000 ms'ye çıkarıldığında ise 232 cm^{-1} süper notch sızıntısı sebebiyle gölgelenirken 629 ve 2233 cm^{-1} sinyalleri rahat bir şekilde gözlemlenebilmektedir.



Şekil 70. Perovskit Raman spektrumu. 532 nm uyarım, Stokes bölgesi.

Literatürde MA-Perovskit yapısının inorganik kafesinden elde edilen Raman spektrumları $<200\text{ cm}^{-1}$ arasında uyumsuzluklar gözlemlendiği raporlanmışken bu proje kapsamında yapılan çalışmalarda Raman analizinde süper notch sızıntısı yüzünden bu bölge incelenememiştir. Halbuki literatür çalışmalarının birçoğunda 232 cm^{-1} de gözlemlenen imza aynı şekilde gözlemlenmiştir. Fakat 629 cm^{-1} de gözlemlenen imza literatürde henüz gözlemlenememiştir.

Şekil 71'de TiO_2 alttaşıta bulunan perovskit Raman analizi spektrumları gösterilmiştir. Burada TiO_2 , perovskit ve perovskit / TiO_2 spektrumları birarada verilmiştir. TiO_2 'den gelen 188 cm^{-1} lik imza perovskit'e ait 232 cm^{-1} lik imza ile perovskit/ TiO_2 spektrumunda tek bir zarf şeklinde görünmektedir. (Lagopati vd. 2014). Dolayısıyla 232 cm^{-1} imzası perovskit'e aittir ve literatürle uyumludur. Diğer yandan 631 cm^{-1} de görünen imza literatürde gözlemlenememiştir. 2332 cm^{-1} e kadar olan bölgede ise tepe yoğunluğu görülmektedir. Raman spektrumunda bu alan organik kafes örgüsüyle alakalı yapıları göstermektedir.



Şekil 71. TiO_2 , perovskit ve perovskit/ TiO_2 Raman spektrumları.

5. GENEL SONUÇLAR

Perovskit katı hal elektrolit esaslı boya duyarlı güneş enerjisi pilinin geliştirilmesine yönelik olarak yapılan araştırmalardan elde edilen bulgulardan aşağıdaki genel sonuçlar çıkarılmıştır.

- 1) Nano boyutlu TiO_2 tozların hidrotermal yöntemle elde edilmesinde sentezleme koşulları önemli bir rol oynamaktadır. Asidik veya bazik katalizör kullanılarak yapılan hidrotermal sentezleme sonucu farklı kristal fazlarda ve farklı morfolojilerde nano boyutlu TiO_2 tozları sentezlemek mümkündür. Bazik katalizörle yapılan sentezlemede tozlarda bulunan kristal fazların türü ve partikül morfolojisi başlangıç prekürsörün ne olduğu ile yakından ilişkilidir. Prekürsör olarak amorf TiO_2 kullanıldığında toz genellikle anataz TiO_2 'den oluşmaktadır. Prekürsör olarak P25 tozu kullanıldığında pul pul dökülen şerit halinde farklı şekillerde nanoyapılar elde edilmektedir. Bazik katalizör kullanılarak yapılan sentezlemede elde edilen TiO_2 tozların morfolojisi fiber benzeri yapılar halindedir. Baziklik derecesi ve sentezleme sıcaklığı arttırıldıkça fiberlerin uzunluğu artmakta ve birkaç mikrometere uzunluğa kadar ulaşmaktadır. Asidik katalizörle yapılan hidrotermal sentezlemelerde 1M asit kullanıldığında hidrotermal işlem sırasında çeşitli sıcaklıklarda ve sürelerde brokit ve rutil fazları baskın olarak gelişmektedir. 3M asit kullanıldığında değişik sıcaklık ve sürelerde anataz ve rutil fazları oluşmaktadır. 8M asit katalizörü kullanılarak sentezlenen tozlarda ise sadece rutil fazı oluşmaktadır. FESEM analizi tozlardaki rutil içeriği arttıkça anataz fazından yüzey transformasyonu ile rutil dönüşümü gerçekleştiğinden dolayı morfolojide çubuk benzeri nanoyapıların oluştuğunu ortaya çıkarmıştır. 1 M asit katalizörü kullanılarak 50 nm'dan daha küçük tane boyutlarında TiO_2 tozları sentzlenebilmektedir. Bu boyut projede hedeflenen TiO_2 partikül boyutudur ve projenin başarı kriterini sağlamaktadır.
2. Asidik ve bazik katalizörle hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenen TiO_2 tozların DSSC'lerde kullanılabilmesi bakımından yapılan bir diğer çalışma FTO cam üzerine TiO_2 katmanı oluşturmak için TiO_2 tozlarından macun hazırlamaktır. Hazırlanan macunlar kullanılarak DSSC'nin fotoanotu oluşturulur. Macunlar farklı çözeltiler ve TiO_2 toz miktarı kullanılarak hem Gratzel hem de Pechini yöntemi ile hazırlanabilir. Projede, uygun bir kaplama yapabilmek bakımından macun viskozitesinin 40000 cps 'nin üzerinde olması hedeflenmiştir. TiO_2 toz çözelti oranı ve macun oluşturma süreci kontrol edilerek viskozitesi 40000 cps 'nin üzerinde macunlar oluşturulup projenin bir diğer başarı kriteri sağlanmıştır. En yüksek boya emilimi anataz 1D-2D karışımı tozlar kullanılarak oluşturulan fotoanotta elde edilirken en düşük boya emilimi rutil içeren tozlar kullanılarak

oluşturulan fotoanotta görülmüştür. FESEM analizi, 1D ve 3D tozları kullanılarak hazırlanan macunlarda morfolojik farklılıkların olduğunu göstermiştir.

3. Sıvı elektrolit DSSC'ler arasında, en yüksek fotovoltaiik verim, TiCl_4 ile muamaleye tabi tutulmuş anataz partiküllerden oluşturulan macun kullanılarak oluşturulmuş fotoanotla elde edilmiştir. İki katmanlı DSSC'lerde, en yüksek fotovoltaiik verim anataz ağırlıklı alt tabakadan ve anataz rutil karışımı üst tabakadan oluşturulmuş fotoanotla elde edilmiştir.
4. Perovskit katı hal DSSC'yi oluşturmak için Methyllummonium perovskit sıvı hazırlanmıştır. Değişik spin kaplama şartlarında ve ısıtıl işlem sıcaklıklarında DSSC'lerin enerji dönüşüm performansları belirlenmiştir. Tek TiO_2 katman üzerinde 1500 rpm'de kaplanmış perovskit DSSC'nin verimliliği %7,36 olarak ölçülmüştür. DSSC'nin verimliliğini artırmak için perovskit içine 0,1 NH_4I katkısı yapılmıştır. Bu surette verimlilik %9,13'e kadar artmıştır. Katı hal DSSC'de TiO_2 katmanının etkisini araştırmak ve DSSC'nin verimliliğini arttırmak için el baskı ile oluşturulan ilk katman üzerine spin kaplama ile mezogözenekli ikinci TiO_2 katmanı yapılmıştır. Bu surette oluşturulan katı hal DSSC'nin verimliliği %10,05 olarak belirlenmiştir. Çift TiO_2 katmanlarıyla beraber NH_4I katkılı perovskit kullanılıp 100 °C'de ısıtıl işlem yapılmış DSSC'nin enerji dönüşüm verimliliği %10,3 olarak ölçülmüştür. Bu verimlilik projede hedeflenmiş olan %10 verimlilik değerine ulaşıldığını göstermektedir ve projenin öngörülen bir diğer başarı kriterinin sağlandığı anlamına gelmektedir.
5. Çokfonksiyonlu güneş analizatörün imal edilmesi için LED lambalı güneş simülatörü tasarlanmıştır. Görünür dalga boylarında çeşitli LED'leri seçildikten sonra metal baskı devre kartı üzerine yerleştirilerek montajlanmıştır. Tüm LED lambaların ayarları bilgisayar üzerinde Arduino MEGA kart destek ile kontrol edilebilmektedir. Bunun yanında Raman fonksiyonu vermek için 532 nm uyarıcı lazer kullanan Raman miktrospektrometesi tasarlanmıştır.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

- Adachi, M., Sakamoto, M., Jiu, J., Ogata, Y., Isoda, S. 2006. "Determination of parameters of electron transport in dye-sensitized solar cells using electrochemical impedance spectroscopy", *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 13872-13880.
- Amornkitbamrung, V. 2015. "A dye sensitized solar cell using natural counter electrode and natural dye derived from mangosteen peel waste", *Scientific Reports*, 5, 15230-15241.
- Baglio, V., Girolamo, M., Antonucci, V., Arico, A. S. 2011. "Influence of TiO_2 film thickness on the electrochemical behaviour of dye-sensitized solar cells", *International Journal of Electrochemical Science*, 6, 3375-3384.
- Barbe, J., Arendse, F., Comte, P., Jirousek, M., Lanzmann, F., Shklover, V., Gratzel, M. 1997. "Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications", *Journal of the American Ceramic Society*, 80, 3157-3171.
- Ball, J. M., Lee, M. M., Hey, A., Snaith, H. J. 2013. "Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells", *Energy and Environmental Science*, 6, 1739-1743.
- Basu, K., Benetti, D., Zhao, H., Jin, L., Vetrone, F., Vomiero, A., Rosei, F. 2016. "Enhanced photovoltaic properties in dye sensitized solar cells by surface treatment of SnO_2 photoanodes", *Scientific Reports*, 23312-23321.
- Bavykin, D. V., Friedrich, J. M., Walsh, F. C. 2006. "Protonated titanates and TiO_2 nanostructured materials: Synthesis, properties, and applications", *Advanced Materials*, 24, 2807-2824.
- Bavykin, D. V., Walsh, F. C. 2010. "Titanate and Titania Nanotubes: Synthesis, Properties and Applications", Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- Bellat, V., Chassagnon, R., Heintz, O., Saviot, L., Vandroux, D., Millot, N. 2015. "A multi-step mechanism and integrity of titanate nanoribbons", *Dalton Transactions*, 44, 1150-1160.
- Bergquist, J., Sun, L., Sundström, V., Akermark, B., Polívka, T. 2007. "Synthesis and electron transfer studies of ruthenium-terpyridine -based dyes attached to nanostructured TiO_2 ", *Inorganic Chemistry*, 46, p. 638-651.
- Burschka, J., Pellet, N., Moon, S. J., Humphry-Baker, R., Gao, P., Nazeeruddin, M. K., Gratzel, M. 2013. "Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells", *Nature*, 499, 316-319.

- Chen, H.Y., Kuang, D.B., Su, C.Y. 2012. "Hierarchically micro/nanostructured photoanode materials for dye-sensitized solar cells", *Journal of Materials Chemistry*, 20, 15475-15489.
- Chen, H.Y., Zhang, T.L., Fan, J., Kuang, D.B., Su, C.Y. 2013. "Electrospun hierarchical TiO₂ nanorods with high porosity for efficient dye-sensitized solar cells", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5, 9205-9211.
- Chen, Q., Zhou, H., Hong, Z., Luo, S., Duan, H. S., Wang, H. H., Liu, Y., Li, G., Yang, Y. 2014. "Planar heterojunction perovskite solar cells via vapor-assisted solution process", *Journal of the American Chemical Society*, 136, 622-625.
- Chen, Y., Chen, Z. 2016. "Three-dimensional ordered TiO₂ hollow spheres as scattering layer in dye-sensitized solar cells", *Applied Physics A*, 122, 192-195.
- Chu, L., Qin Z., Yang, J., Li, X. 2015. "Anatase TiO₂ nanoparticles with exposed {001} facets for efficient dye-sensitized solar cells", *Scientific Reports*, 12143-12152.
- Conings, B., Baeten, L., Dobbelaere, C. D., D'Haen, J., Manca, J., Boyen, H. G. 2014. "Perovskite-based hybrid solar cells exceeding 10% efficiency with high reproducibility using a thin film sandwich approach", *Advanced Materials*, 26, 2041-2046.
- Desilvestro, J., Grätzel, M., Kavan, L., Moser, J., Augustynski, J. 1985. "Highly efficient sensitization of titanium dioxide", *Journal of the American Chemical Society*, 107, 2988-2990.
- Di Paola, A., Bellardita, M., Palmisano, L. 2013. "Brookite, the least known TiO₂ photocatalyst", *Catalysts*, 3, 36-73.
- Duan, Y., Fu, N., Zhang, Q., Fang, Y., Zhou, X., Lin, Y. 2013. "Influence of Sn source on the performance of dye-sensitized solar cells based on Sn-doped TiO₂ photoanodes: A strategy for choosing an appropriate doping source", *Electrochimica Acta*, 107, 473-480.
- Eperon, G. E., Burlakov, V. M., Goriel A., Snaith, H. J. 2014. "Neutral color semitransparent microstructured perovskite solar cells", *ACS NANO*, 8, 591-598.
- Frost, J. M., Butler, K. T., Brivio, F., Hendon, C. H., van Schilfgaarde, M., Walsh, A. 2014. "Atomistic origins of high-performance in hybrid halide perovskite solar cells", *Nano Letters*, 14, 2584-2590.
- Giacomoa, F. D., Razzaa, S., Matteoccia, F., D'Epifaniob, A., Licocciab, S., Brown, T. M., Carlo A. D. 2014. "High efficiency CH₃NH₃PbI_(3-x)Cl_x perovskite solar cells with poly(3-hexylthiophene) hole transport layer", *Journal of Power Sources*, 251, 152-156.

- Goldberg, S., Criscenti, L. J., Turner, D. R., Davis, J. A., Cantrell, K. J. 2007. "Adsorption–desorption processes in subsurface reactive transport modeling", *Vadose Zone Journal*, 6, 407-435.
- Gong, J., Liang, J., Sumathy, K. 2012. "Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 5848-5860.
- Gratzel, M. 2001. "Photoelectrochemical cells", *Nature*, 414, 338-344.
- Gratzel, M. 2003. "Dye sensitized solar cells", *Journal of Photochemistry & Photobiology C*, 4, 145-153.
- Gratzel, M. 2004. "Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 164, 3-14.
- Hagfeldt, A., Grätzel, M. 2000. "Molecular photovoltaics", *Accounts of Chemical Research*, 33, 269-277.
- Gratzel, M. 2005. "Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells", *Inorganic Chemistry*, 44, 6841-6851.
- Gupta, S. M., Tripathi M. 2011. "A review of TiO₂ nanoparticles", *Chinese Science Bulletin*, 56, 1639-1657.
- Günes, S., Neugebauer, H., Sariciftci, N. S. 2007. "Conjugated polymer-based organic solar cells", *Chemical Reviews*, 107, 1324-1338.
- Hodes, G. 2013. "Perovskite-based solar cells", *Science*, 342, 317-318.
- Huo, J., Hu, Y., Jiang, H., Huang, W., Li, Y., Shao, W., Li, C. 2013. "Mixed solvents assisted flame spray pyrolysis synthesis of TiO₂ hierarchically porous hollow spheres for dye-sensitized solar cells", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53, 11029-11035.
- Im, J. H., Lee, C. R., Lee, J. W., Park, S. W., Park, N. G. 2011. "6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell", *Nanoscale*, 3, 4088-4093.
- Ito, S., Chen, P., Comte, P., Nazeeruddin, M. K., Liska, P., Péchy, P., Grätzel, M. 2007. "Fabrication of screen-printing pastes from TiO₂ powders for dye-sensitised solar cells", *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 15, 603-612.
- Jadhav, N. A., Singh, P. K., Rhee, H. W., Pandey, S. P., Bhattacharya, B. 2014. "Effect of structure texture and morphology modulation on efficiency of dye sensitized solar cells", *International Journal of Electrochemical Science*, 9, 5377-5388.

- Jeng, J. Y., Chiang, Y. F., Lee, M. H., Peng, S. R., Guo, T. F., Chen, P., Wen, T. C. 2013. "CH₃NH₃PbI₃ perovskite/ fullerene planar-heterojunction hybrid solar cells", *Advanced Materials*, 25, 3727-3732.
- Kakiage, K., Aoyama, Y., Yano T., Oyaf, K., Fujisawa, J.I., Hanaya, M. 2015. "Highly-efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes", *Chemical Communications*, 51, 15894-15897.
- Kao, M. C., Chen, H. Z., Young, S. L., Kung, C. Y., Lin, C. C. 2009. "The effects of the thickness of TiO₂ films on the performance of dye-sensitized solar cells", *Thin Solid Films*, 517, 5096-5099.
- Karthik, K., Pandian, S. K., Jaya, N. V. 2010. "Effect of nickel doping on structural, optical and electrical properties of TiO₂ nanoparticles by sol-gel method", *Applied Surface Science*, 256, 6829-6833.
- Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T., Niihara, K. 1998. "Formation of titanium oxide nanotube", *Langmuir*, 14, 3160-3163.
- Katoh, R., Huijser, A., Hara, K., Savenije, T. J., Siebbeles, L. D. A. 2007. "Effect of the particle size on the electron injection efficiency in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ films studied by time-resolved microwave conductivity (TRMC) measurements", *Journal of Physical Chemistry C*, 111, 10741-10746.
- Ko, K. H., Lee, Y. C., Jung, Y. J. 2005. "Enhanced efficiency of dye-sensitized TiO₂ solar cells (DSSC) by doping of metal ions", *Journal of Colloid Interface Science*, 283, 482-487.
- Ko, S. H., Grigoropoulos, C. P. 2014. *Hierarchical Nanostructures for Energy Devices*. Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- Koh, T. M., Fu, K., Fang, Y., Chen, S., Sum, T. C., Mathews, N., Mhaisalkar, S. G., Boix, P. P., Baikie, T. 2014. "Formamidinium-containing metal-halide: An alternative material for near-IR absorption perovskite solar cells", *The Journal of Physical Chemistry C*, 118, 16458-16462.
- Kurtoglu, M. 2011. "Effect of doping on the photocatalytic, electronic and the mechanical properties of sol-gel titanium dioxide films", Ph.D. Thesis, Drexel University.
- Lagopati, N., Tsilibary, E., Falaras, P., Papazafiri, P., Pavlatou, E. A., Kotsopoulou, E., Kitsiou P. 2014. "Effect of nanostructured TiO₂ crystal phase on photoinduced apoptosis of breast cancer epithelial cells", *International Journal of Nanomedicine*, 9, 3219 – 3230.

- Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N., Snaith, H. J. 2012. "Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites", *Science*, 338, 643-647.
- Lee, C. H., Rhee, S. W., Choi, H. W. 2012. "Preparation of TiO₂ nanotube/nanoparticle composite particles and their applications in dye-sensitized solar cells", *Nanoscale Research Letters*, 7, 48-52.
- Li, W., Ionescu E., Roedela R., Gurloa, A. 2013. "Can we predict the formability of perovskite oxynitrides from tolerance and octahedral factors?", *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 12239-12245.
- Li, Q., Chen, X., Zhao, J., Qiu, L., Zhang, Y., Sun, B., Yan, F. 2012. "Organic ionic plastic crystal-based electrolytes for solid-state dye sensitized solar cells", *Journal Materials Chemistry*, 22, 6674-6679.
- Li, Y., Wang, H., Feng, Q., Zhou, G., Wang, Z.S. 2013. "Reduced graphene oxide–TaON composite as a high-performance counter electrode for Co(bpy)^{33+/2+}-mediated dye-sensitized solar cells", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 16, 8217-8224.
- Liao, J. Y., Lei, B. X., Kuang, D. B., Su, C. Y. 2011. "Tri-functional hierarchical TiO₂ spheres consisting of anatase nanorods and nanoparticles for high efficiency dye-sensitized solar cells", *Energy & Environmental Science*, 4, 4079-4085.
- Lim, S. P., Pandikumar, A., Lim, H. N., Ramaraj, R., Huang, N. M. 2015. "Boosting photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells using silver nanoparticle-decorated N, S-Co-Doped-TiO₂ photoanode", *Scientific Reports*, 5, 11922-11935.
- Lin, J., Heo, Y. U., Nattestad, A., Sun, Z., Wang, L., Kim, J. H., Dou, S. X. 2014. "3D hierarchical rutile TiO₂ and metal-free organic sensitizer producing dye-sensitized solar cells 8.6% conversion efficiency", *Scientific Reports*, 4, 5769-5776.
- Lin, Z., Wang, J. 2014. *Low-cost Nanomaterials: Toward Greener and More Efficient Energy Applications*. Springer.
- Linsebigler, L., Lu, G., Yates, J. T. 1995. "Photocatalysis of TiO₂ surface: principles, mechanisms, and selected results", *Chemical Reviews*, 95, 735-758.
- Liu, M., Johnston, M. B., Snaith, H. J. 2013. "Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition", *Nature*, 501, 395-398.
- Liu, B., Aydil, E. S., 2009. "Growth of oriented single-crystalline rutile TiO₂ nanorods on transparent conducting substrates for dye-sensitized solar cells", *Journal of the American Chemical Society*, 135, 3985-3991.

- Lu, X., Mou, X., Wu, J., Zhang, D., Zhang, L., Huang, F., Xu, F., Huang, S. 2010. "Improved-performance dye-sensitized solar cells using Nb-doped TiO₂ electrodes: Efficient electron injection and transfer", *Advanced Functional Materials*, 20, 509-515.
- Lu, H., Wang, Y., Wang, Y., Liang, W., Yao, J. 2015. "Adjusting phase transition of titania-based nanotubes via hydrothermal and post treatment", *RSC Advances*, 5, 89777-89782.
- Luttrell, T., Halpegamage, S., Tao, J., Kramer, A., E. Sutter, E., Batzill, M. 2013. "Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films", *Scientific Reports*, 4, 4043-4050.
- Lv, M., Zheng, D., Ye, M., Xiao, J., Guo, W., Lai, Y., Sun, L., Lin, C., Zuo, J. 2013. "Optimized porous rutile TiO₂ nanorod arrays for enhancing the efficiency of dye-sensitized solar cells", *Energy and Environmental Science*, 6, 1615-1622.
- Mali, S. S., Kim, H., Shim, C. S., Bae, W. R., Tarwal, N. L., Sadale, S. B., Patil, J. H. Kim, P. S., Hong, C. K. 2013. "Single-step synthesis of 3D nanostructured TiO₂ as a scattering layer for vertically aligned 1D nanorod photoanodes and their dye-sensitized solar cell properties", *Royal Society of Chemistry*, 15, 5660-5667.
- Maiaugree, W., Lowpa, S., Towannang, M., Rutphonsan, P., Tangtrakarn, A., Pimanpang, P., Maiaugree, S., Ratchapolthavisin, N., Sang-aroon, W., Jarernboon, W., Gratzel, M., 2003. "Dye sensitized solar cells", *Journal Photochemical Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4, 145-153.
- Mathew, S., Yella A., Gao, P., Humphry-Baker, R., Curchod, B. F. E., Ashari A. N., Tavernelli, I., Rothlisberger, U., Nazeeruddin, Md. K., Gratzel, M. 2014. "Dye sensitized solar cells with 13 % efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers", *Nature Chemistry*, 6, 242-247.
- Mir, N., Lee, K., Paramasivam, I., Schmuki, P. 2012. "Optimizing TiO₂ nanotube top geometry for use in dye-sensitized solar cells", *Chemistry European Journal*, 18, 11862-11866.
- Mo, S.D., Ching, M.Y. 1995. "Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite", *Physical review. B, Condensed matter*, 51, 13023-13032.
- Morton, O. 2006. "Solar energy: A new day dawning: Silicon Valley sunrise", *Nature*, 443, 19-22.

Moreira Gonçalves, L., de Zea Bermudez, V., Aguilar Ribeiro, H., Magalhaes Mendes, A. 2008. "Dye sensitized solar cells: A safe bet for the future", *Energy and Environmental Science*, 1, 655-667, 2008.

National Renewable Energy Laboratory, "Research Cell Efficiency Records", <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/pv-efficiencies-07-17-2018.pdf> Son erişim tarihi: 7 Aralık 2018

O'Regan, B., Gratzel, M. 1991. "A low cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films", *Nature*, 353, 737-739.

Park, N. G., Van de Lagemaat, J., Frank, A. J. 2000. "Comparison of dye-sensitized rutile- and anatase-based TiO₂ solar cells", *Journal of Physical Chemistry B*, 104, 8989-8994.

Park, S. K., Jeong, J. S., Yun, T. K., Bae, J. Y. 2015. "Preparation of carbon-doped TiO₂ and its application as a photoelectrodes in dye-sensitized solar cells", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2, 1529-1532.

Park, S. K., Yun, T. K., Bae, J. Y. 2015. "Fabrication N, F, and N/F-doped TiO₂ photoelectrodes for dye-sensitized solar cells", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15, 5967-5970.

Pistor, P., Ruiz, A., Cabot, A., Izquierdo-Roca, V. 2016. "Advanced Raman Spectroscopy of Methylammonium Lead Iodide: Development of a Non-destructive Characterisation Methodology", *Scientific Reports*, 6, Article number: 35973.

Pour, M. M., Noori N. R., Mehdikhani, A. 2013. "Synthesis of single-phase anatase TiO₂ nanoparticles by hydrothermal treatment with application potential for photoanode electrodes of dye sensitized solar cells", *Journal of Ceramic Processing Research*, 14, 595-601.

Rajeshkumar, S., Bhosale, R., Lee, W., Ogale, S. B. 2010. "Room temperature synthesis of rutile TiO₂ hierarchical nanoneedle flower morphology for dye sensitized solar cell", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10, 5894-5898.

Ronconi, C. M., Pereira, E. C. 2001. "Electrocatalytic properties of Ti/TiO₂ electrodes prepared by the Pechini method", *Journal of Applied Electrochemistry*, 31, 319-323.

Rosales, B. A., Hanrahan, M. P., Boote, B. W., Rossini, A. J., Smith, E. A., Vela, J. 2017. "Lead Halide Perovskites: Challenges and Opportunities in Advanced Synthesis and Spectroscopy", *ACS Energy Letters*, 2, 906-914.

Sedghi, A., Miankushki H. N. 2012. "Influence of TiO₂ electrode properties on performance of dye-sensitized solar cells", *International Journal Electrochemistry Science*, 7, 12078–12089

- Sedghi, A., Miankushki, H. N. 2015. "The effect of drying and thickness of TiO₂ electrodes on the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells", *International Journal of Electrochemical Science*, 10, 3354-3362.
- Shaikh, S. F., Mane, R. S., Min, B. K., Hwang, Y. J., Joo, O.S. 2016. "D-sorbitol-induced phase control of TiO₂ nanoparticles and its application for dye-sensitized solar cells", *Scientific Reports*, 6, 20103-20112.
- Shalan, A. E., M. M. Rashad, M. M. 2013. "Incorporation of Mn²⁺ and Co²⁺ to TiO₂ nanoparticles and the performance of dye-sensitized solar cells", *Applied Surface Science*, 283, 975-981.
- Shao, W., Gu, F., Li, C., Lu, M. 2010. "Highly efficient dye-sensitized solar cells by using a mesostructured anatase TiO₂ electrode with high dye loading capacity", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49, 9111-9116.
- Shokley, W., Queisser, H. J. 1961. "Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells", *Journal of Applied Physics*, 32, 510-519.
- Sommeling, P. M., O'Regan, B. C., Haswell, R. R., Smit, H. J. P., Bakker, N. J., Smits, J. J. T., Kroon, J. M., van Roosmalen, J. A. M. 2006. "Influence of a TiCl₄ post-treatment on nanocrystalline TiO₂ films in dye-sensitized solar cells", *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 19191-19197.
- Son, H. J., Prasittichai, C., Mondloch, J. E., Luo, L., Wu, J., Kim, D., Farha, W., Hupp, J. T. 2013. "Dye stabilization and enhanced photoelectrode wettability in water-based dye-sensitized solar cells through post-assembly atomic layer deposition of TiO₂", *Journal of the American Chemical Society*, 135, 11529-11532.
- Song, C. B., Qiang, Y. H., Zhao, Y. L., Gu, X. Q., Zhu, L., Song, J., Liu, X. 2014. "Dye-sensitized solar cells based on graphene-TiO₂ nanoparticles/TiO₂ nanotubes composite films", *International Journal of Electrochemical Science*, 9, 8090-8096.
- Song, W., Gong, Y., Tian, J., Cao, G., Zhao, H., Sun, C. 2016. "Novel photoanode for dye-sensitized solar cells with enhanced light-harvesting and electron-collection efficiency", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8, 13418-13425.
- Stoumpos, C. C., Malliakas, C. D., Kanatzidis, M. G. 2013. "Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: Phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties", *Inorganic Chemistry*, 52, 9019-9038.

- Stranks, S. D., Eperon, G. E., Grancini, G., Menelaou, C., Alcocer, M. J., Leijtens, T., Herz, L. M., Petrozza, A., Snaith, H. J. 2013. "Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber", *Science*, 342, 341-344.
- Su, H., Huang, Y. T., Chang, Y. H., Zhai, P., Hau, N. Y., Chun P., Cheung, H., Yeh, W. T., Wei, T. C. Feng, S.P. 2015. "The synthesis of Nb-doped TiO₂ nanoparticles for improved-performance dye sensitized solar cells", *Electrochimica Acta*, 182, 230-237.
- Sun, Z., Kim, J. H., Zhao, Y., Attard, D., Dou, S. X. 2013. "Morphology-controllable 1D-3D nanostructured TiO₂ bilayer photoanodes for dye-sensitized solar cells", *Chemical Communications*, 49, 966-968.
- Thomas, S., Deepak T. G., Anjusree G. S., Arun T. A., Naira S. V., Nair A.S. 2014. "A review on counter electrode materials in dye-sensitized solar cells", *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 4474-4490.
- Tjong, S.C. 2013. *Nanocrystalline Materials: Their synthesis-structure-property relationships and applications*, Waltham. (2nd edition). Elsevier.
- Tricoli, A., Wallerand, A. S., Righettoni, M. 2012. "Highly porous TiO₂ films for dye sensitized solar cells," *Journal of Materials Chemistry*, 22, 14254-14261.
- Valantine, C. D. G. Pacchioni, Selloni, A. 2004. "Origin of the different photoactivity of N-doped anatase and rutile TiO₂", *PurevB Pure vBulletin*, 70, 85116-85119.
- Wang, H., Wang, B., Yu, J., Hu, Y., Xia, C., Zhang, J., Liu, R. 2015. "Significant enhancement of power conversion efficiency for dye sensitized solar cell using 1D/3D network nanostructures as photoanodes", *Scientific Reports*, 5, 9305-9313.
- Wang, H., Hu Y. H. 2012. "Graphene as a counter electrode material for dye-sensitized solar cells", *Energy and Environmental Science*, 5, 8182-8188.
- Wang, S., Zhang, X., Zhou, G., Wang, Z. S. 2012. "Double-layer coating of SrCO₃/TiO₂ on nanoporous TiO₂ for efficient dye-sensitized solar cells", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14, 816-822.
- Wang, Y. 2009. "Recent research progress on polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93, 8, 1167-1175.
- Wei, B. Y., Lin, H. M., Kao, C. C., Li, A. K. 2003. "Effect of calcination on photocatalytic activity of TiO₂ nanopowders", *Journal of Material Science and Engineering*, 35, 64-69.
- Wei, D. 2010. "Dye Sensitized Solar Cells", *International Journal of Molecular Sciences*, 11, 1103-1113.

- Wolfbauer, G., Bond, A. M., Eklund, J. C., MacFarlane, D. R. 2001. "A channel flow cell system specifically designs to test the efficiency of redox shuttles in dye sensitized solar cells", *Solar energy materials and solar cells*, 70, 85-101.
- Wolpher, H., Sinha, S., Pan, J., Johansson, A., Lundqvist, M. J., Persson, P., Lomoth, R., Horiuchi, T., Miura, H., Sumioka, K., Uchida, S. 2004. "High efficiency of dye-sensitized solar cells based on metal free indoline dyes", *Journal of the American Chemical Society*, 126, 12218-12219.
- Wu, J., Lan, Z., Hao, S., Li, P., Lin, J., Huang, M., Fang, L., Huang, Y. 2008. "Progress on the electrolytes for dye-sensitized solar cells", *Pure and Applied Chemistry*, 80, 2241-2258.
- Wu, J., Lan Z., Hao S., Li P., Lin J., Huang M., Fang L., Huang Y. 2008. "Progress on the electrolytes for dye-sensitized solar cells", *Pure Applied Chemistry*, 80, 11, 2241–2258.
- Xing, G., Mathews, N., Sun, S., Lim, S. S., Lam, Y. M., Gratzel, M., Mhaisalkar, S., Sum, T. C. 2013. "Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ", *Science*, 342, 344-347.
- Yang, C. C., Zhang H. Q., Zheng Y. R. 2011. "DSSC with a novel Pt counter electrodes using pulsed electroplating techniques", *Current Applied Physics*, 11, 1, 147–153.
- Yang, L., Leung, W. F. 2011. "Application of a bilayer TiO_2 nanofiber photoanode for optimization of dye-sensitized solar cells", *Advanced Materials*, 23, 4559-4562.
- Ye, M., Wen, X., Wang, M., Locozzia, J., Zhang, N., Lin, C., Lin, Z. 2015. "Recent advances in dye-sensitized solar cells: from photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes", *Materials Today*, 18, 3, 155-162.
- Yao, R.Y., Zhou, Z.J., Hou, Z.L., Wang, X., Zhou, W.H., Wu, S.X. 2013. "Surfactant-free CuInS_2 nanocrystals: an alternative counter-electrode material for dye-sensitized solar cells", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5, 3143-3148.
- Yella, A., Lee, H. W., Tsao, H. N., Yi, C., Chandiran, A. K., Nazeeruddin, M. K., Diao, C. Y., Yeh, E. W., Zakeeruddin, S. M., Grätzel, M. 2011. "Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency", *Science*, 334, p. 629-636.
- You, J., Hong, Z., Yang, Y.M., Chen, Q., Cai, M., Song, T. B., Chen, C. C., Lu, S., Liu, Y., Zhou, H., Yang, Y. 2014. "Low-temperature solution-processed perovskite solar cells with high efficiency and flexibility", *ACS Nano*, 8, 1674-1680.
- Yu, Ji., Yang, Y., Fan, R., Zhang, H., Li, L., Wei, L., Shi, Y., Pan, K., Fu, H. 2013. " Er^{3+} and Yb^{3+} co-doped $\text{TiO}_{2-x}\text{F}_x$ up-conversion luminescence powder as a light scattering layer with

enhanced performance in dye sensitized solar cells", *Journal of Power Sources*, 243, 436-446.

Yu, H., Zhang, S., Zhao, H., Xue, B., Liu, P., Will, G. 2009. "High-performance TiO_2 photoanode with an efficient electron transport network for dye-sensitized solar cells", *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 16277-16282.

Yu, Z., Vlachopoulos N., Gorlova M. Kloo L. 2011. "Liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells", *Dalton Transactions*, 40, 10289.

Zhang, P., Hu, Z., Wang, Y., Qin, Y., Li, W., Wang, J. 2016. "A bi-layer composite film based on TiO_2 hollow spheres, P25 and multi-walled carbon nanotubes for efficient photoanode of dye-sensitized solar cell", *Nano-Micro Letters*, 8, 232-239.

Zhang, S., Yang, X., Numata, Y., Han, L. 2013. "Highly efficient dye-sensitized solar cells: progress and future challenges", *Energy and Environmental Science*, 6, 1443-1464.

Zhao, X. G., Park J. Y, Guz H. B. 2014. "Addition of electrospun TiO_2 nanofibers for improving the charge capabilities of polymer electrolyte-based DSSCs", *Journal of The Electrochemical Society*, 161, 9, 517-522.

Zhou, W., Liu, H., Boughton, R. I., Du, G., Lin, J., Wang, J., Liu, D. 2010. "One-dimensional single-crystalline Ti-O based nanostructures: properties, synthesis, modifications and applications", *Journal of Materials Chemistry*, 20, 5993-6008.

Zhu, K., Kopidakis, N., Neale, N. R., van de Lagemaat, J., Frank, A. J. 2006. "Influence of surface area on charge transport and recombination in dye-sensitized TiO_2 solar cells", *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 25174-25180.

Zubavichus, Y. V., Slovokhotov, Y. L., Nazeeruddin, M. K., Zakeeruddin, S.M., Gratzel, M., Shklover, V. 2002. "Structural characterization of solar cell prototypes based on nanocrystalline TiO_2 anatase sensitized with Ru complexes. X-ray diffraction, XPS and XAFS spectroscopy study", *Chemistry of Materials*, 4, 3556-3563.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. ABDULLAH ÖZTÜRK
Proje No:	216M391
Proje Başlığı:	Perovskit Katı Hal Elektrolit Esaslı Boya Duyarlı Güneş Enerjisi Pili
Proje Türü:	Uluslararası
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	JONGEE PARK, GÖKSEL DURKAYA
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	ORTA DOĞU TEKNİK Ü.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/12/2016 - 01/12/2018
Onaylanan Bütçe:	241550.0
Harcanan Bütçe:	172246.22
Öz:	<p>Bu projede, optimize edilmiş TiO₂ çalışma elektrotu, perovskit katı hal elektroliti ve karbon nanotüp veya grafen/polimer kompozit karşıt elektrotu'nun kullanılması suretiyle, katı hal boya duyarlı güneş pilli (DSSC)'nin kararlılığının artırılması amaçlanmıştır. Proje Avrupa birliğince açılan ?Kaynaklar ve sürdürülebilirlik? KONNECT çağrısına uygun olarak sürdürülmüştür. DSSC'lerin enerji dönüşüm verimlilikleri TiO₂ içerikli fotoanotun (çalışma elektrotunun) morfolojik yapısıyla yakından ilgilidir. Projede Türk ekibi katı hal DSSC'lerin çalışma elektrodunun yapımında kullanmak üzere TiO₂ katmanının optimize edilmesine yönelik Ar-Ge çalışmalarını yapmıştır. Bu doğrultuda değişik fazlara (anataz, rutil, brukit ve bunların karışımları) ve morfolojiye (1, 2, ve 3 boyutlu) sahip TiO₂ tozları hidrotermal süreçle nano boyutta sentezlenmiştir. Sentezlenen tozlardan TiO₂ pastaları oluşturulup Kore ekibine gönderilmiştir. Kore ekibi diğer ekiplerin hazırladığı elektrotları kullanarak, elektrolit ve perovskit malzemeleri hazırlamış, katı hal DSSC'leri imal etmiş ve imal ettiği perovskit DSSC'lerin enerji dönüşüm verimliliklerini ölçmüştür.</p> <p>Bu çalışmada, TiO₂ nanoyapıları asidik (HNO₃) ve bazik (NaOH) katalizör destekli hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Bazik katalizör destekli sentezde, bir boyutlu (1D) TiO₂ nanoyapıları elde etmek için prekürsör olarak ticari anataz tozu ve amorf toz kullanılmıştır. NaOH molaritesi ve sentez sıcaklığı sabit tutulmuş fakat sentez süresi sistematik olarak artırılmıştır. Ürünler XRD, FESEM ve HRTEM analizleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Asidik katalizör destekli sentezde, TiO₂ nanoyapıları asit konsantrasyonu (1, 3 ve 8 M), sentez sıcaklığı (110, 140 ve 180 oC) ve sentez süresi (1, 3 ve 6 saat) değiştirilerek sentezlenmiştir. Ürünler XRD, FESEM ve HRTEM analizleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Elde edilen TiO₂ nanoyapıları için bir oluşum mekanizması önerilmiştir.</p> <p>DSSC'nin fotoanotunu yapmak için kristal yapısı ve morfolojileri farklı olan beş nano toz seçilmiştir. Tozlardan fotoanot yapmak için iki farklı macun oluşturma yöntemiyle macunlar hazırlanmıştır. Her macun tek ve çift katmanlı olarak uygulanmıştır. Fotoanotlar profilometre, UV-Vis fotospektroskopisi, FESEM, XRD ve HRTEM analizleri kullanılarak karakterize edilmiştir.</p> <p>Perovskit katı hal DSSC'yi oluşturmak için Methylammonium perovskit sıvı hazırlanmıştır. Oluşturulan DSSC'lerin değişik spin kaplama hızlarında ve ısıtma sıcaklıklarında enerji dönüşüm performansları belirlenmiştir. Tek TiO₂ katman üzerinde 1500 dev/dak'ta kaplanmış perovskit DSSC'nin verimliliği %7,36 olarak ölçülmüştür. DSSC'nin verimliliğini artırmak için perovskit içine 0,1 NH₄I katkısı yapılmıştır. Bu surette verimlilik %9,13'e kadar artmıştır. Katı hal DSSC'nin verimliliğini artırmak için el baskı ile oluşturulan ilk katman üzerine spin kaplama ile mezogözenekli ikinci TiO₂ katmanı yapılmıştır. Bu surette oluşturulan katı hal DSSC'nin verimliliği %10,05 olarak belirlenmiştir. Çift TiO₂ katmanlarıyla beraber NH₄I katkılı perovskit kullanılıp 100 oC'de ısıtma işlemi yapılmış DSSC'nin enerji dönüşüm verimliliği %10,3 olarak ölçülmüştür.</p>
Anahtar Kelimeler:	TiO ₂ , Boya duyarlı güneş enerjisi pili, Katı hal elektroliti, Perovskit.
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır

Proje Den Yapılan Yayınlar:	<p>1- Facile synthesis of CsPbBr₃/PbSe composite clusters (Makale - Diğer Hakemli Makale),</p> <p>2- Synthesis of Photocatalytic Titanium Dioxide Nanopowders Using Different Acid Catalysers (Makale - Diğer Hakemli Makale),</p> <p>3- TiO₂ FILMS WITH VARIOUS CRYSTAL STRUCTURES FOR SINGLE AND BILAYER PHOTOANODES OF DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS (Makale - Diğer Hakemli Makale),</p> <p>4- Alkaline Hydrothermal Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanostructures: The Effect of Initial TiO₂ Phase (Makale - Diğer Hakemli Makale),</p> <p>5- Facile synthesis of CsPbBr₃/PbSe composite clusters (Makale - İndeksli Makale),</p> <p>6- PRODUCTION OF PHOTOCATALYTICALLY ACTIVE TiO₂ - P2O₅ GLASSES BY THE SOL-GEL PROCESS (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),</p> <p>7- PREPERATION OF 2D g-C₃N₄/TiO₂ HETEROJUNCTION NANOCOMPOSITES FOR PHOTOCATALYTIC APPLICATIONS (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),</p> <p>8- Synthesis of Photocatalytic Titanium Dioxide Nanopowders Using Different Acid Catalysers (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),</p> <p>9- Synthesis and Characterization of Nanoribbons Synthesized by Hydrothermal Process (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>10- EFFECT OF HNO₃ ON THE SYNTHESIS OF TiO₂ NANOSTRUCTURES BY HYDROTHERMAL PROCESS (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>11- EFFECT OF ACID CATALYSER ON THE SYNTHESIS OF PHOTOCATALYTICLY ACTIVE TITANIUM DIOXIDE NANOPOWDERS (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p>
-----------------------------	--

TÜBİTAK